

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES Y DE  
TELECOMUNICACIÓN

Universidad de Cantabria



Trabajo Fin de Máster

**Diseño de nanoantenas y metasuperficies ópticas  
sintonizables: aplicación directa en sensing**

**Design of nano-antennas and tunable optical  
meta-surfaces: direct application in sensing**

*Para acceder al título de*  
**Máster universitario en ciencia e ingeniería de la luz**

Autor: Javier González Colsa

Julio 2020

---

## AGRADECIMIENTOS

Me faltarían páginas para agradecer a todas las personas que, de una u otra forma, han contribuido con su ayuda y su apoyo a que yo haya llegado hasta aquí y haya acabado este trabajo. Por eso, a todas las personas que no menciono: tranquilos, habrá cerveza.

En primer lugar, agradecer a mi padre y a mi madre, José Luis y Mercedes, que con su esfuerzo y, sobre todo paciencia, me han ayudado a culminar mi carrera universitaria y me han dado la fuerza y el apoyo suficientes para seguir adelante y apreciar las cosas verdaderamente importantes.

Agradecer a mi director Pablo Albella por su guía y por su entusiasmo e inestimable dedicación. Sin él, directamente, este trabajo no habría sido posible.

Agradecer también a mi co-director Francisco González por su ayuda, experiencia y por las charlas que hacen que quiera continuar cada vez con mayor ilusión.

Así mismo, agradecer al profesor Fernando Moreno por sus consejos siempre constructivos y al resto del grupo de óptica por recibirme con los brazos abiertos.

Especial mención a mis primos (a todos), quienes durante todos mis años de formación han estado ahí, por haber sido un apoyo fundamental en mi vida.

Agradecer por supuesto a mis amigos, a los de siempre y que por suerte siguen a mi lado compartiendo momentos y experiencias. Y gracias a los nuevos y maravillosos amigos que me he ido encontrando en el camino.

Finalmente pero no menos importante, un agradecimiento especial a Javier Cachón por todas las discusiones (casi siempre constructivas) que han hecho que me cuestione hasta mi nombre.

---

## RESUMEN

En este trabajo estudiamos la respuesta electromagnética de redes nanoestructuradas con el fin de encontrar una plataforma capaz de generar plasmones superficiales sintonizables en todo el espectro óptico, incluyendo el UV y el IR. El TFM tiene origen en los resultados encontrados en un estudio anterior (TFG), donde se estudiaron todos los parámetros que influyen en la generación de plasmones superficiales mediante redes nano-estructuradas. Sin embargo, quedaron pendientes el estudio del factor de forma de la celda unidad en el contexto de la red, así como el rendimiento del conjunto como sensor. Por lo tanto, estudiamos numéricamente la influencia del factor de forma de la celda unidad de la red en el proceso de optimización. También, se analiza el comportamiento de este sistema como sensor plasmónico, poniendo especial atención en la sensibilidad del mismo al entorno dieléctrico local, tanto desde el punto de vista teórico como numérico, y avanzamos suponiendo que la capa dieléctrica sobre la red es finita para ver qué consecuencias tiene. La sensibilidad máxima obtenida es de  $S = 1500\text{nm}/\text{RIU}$ . Finalmente, planteamos un diseño de nano-estructura basado en redes de difracción capaz de funcionar como sensor en varias zonas del espectro al mismo tiempo y estudiamos la respuesta calorífica de la celda unidad para ver si podemos reducir los efectos térmicos adversos.

## ABSTRACT

In this work we study the electromagnetic response of nanostructured gratings in order to find a platform capable of generating tunable surface plasmons throughout the optical spectrum, including UV and IR. TFM originates from the results found in a previous study (TFG), where all the parameters that influence the generation of surface plasmons were studied using nano-structured gratings. However, the study of the unit cell form factor in the context of the network, as well as the performance of the assembly as a sensor, were still pending. Therefore, we numerically study the influence of the network unit cell form factor on the optimization process. In addition, the behavior of this system as a plasmonic sensor is analyzed paying special attention to its sensitivity to the local dielectric environment, both from a theoretical and numerical point of view, and we advance by assuming that the dielectric layer on the grating is finite. The maximum sensitivity obtained is  $S = 1500 \text{ nm} / \text{RIU}$ . Finally, we propose a grating-based structure capable of working in different spectrum zones and we study the unit cell heat response in order to reduce adverse thermal effects.

# Índice general

<b>1</b>	<b>Motivación y objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Electromagnetismo y óptica</b>	<b>3</b>
2.1	Ecuaciones de Maxwell . . . . .	3
2.1.1	Interpretación de las ecuaciones . . . . .	4
2.1.2	Constante dieléctrica . . . . .	5
2.1.3	Modelos clásicos de interacción luz-materia . . . . .	7
2.2	Resolución de las ecuaciones . . . . .	11
2.2.1	Teoría de Mie . . . . .	11
2.2.2	Método FDTD . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Plasmónica: Plasmones superficiales (SPP's) y plasmones localizados (LSPR's)</b>	<b>17</b>
3.1	Definición de plasmón: SPP's y SPR's . . . . .	18
3.1.1	Ondas evanescentes . . . . .	18
3.1.2	Descripción de plasmones superficiales (SPP's). . . . .	19
3.1.3	Descripción de plasmones superficiales localizados (LSPR's). . . . .	20
3.2	Excitación de plasmones superficiales . . . . .	21
3.2.1	Relación de dispersión de SPP's. . . . .	22
3.2.2	Sistemas acopladores para la generación de plasmones superficiales . . . . .	24
3.3	Sensores basados en sistemas plasmónicos . . . . .	29
3.3.1	Sensibilidad de un acoplador de red . . . . .	29

---

<b>4</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>31</b>
4.1	Generación de SPP's mediante redes de difracción de periodo arbitrario . . . . .	32
4.2	Estudio de la sensibilidad en el acoplador de red . . . . .	36
4.3	Influencia de la capa a sensar . . . . .	42
4.4	Sensor de redes combinadas . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Transporte radiativo y propagación térmica</b>	<b>49</b>
5.1	Teorema de Poynting . . . . .	49
5.2	Ecuación del calor . . . . .	50
5.2.1	Aproximación para una esfera aislada . . . . .	51
5.3	Estudio térmico de la celda unidad . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Resumen, conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>55</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>63</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>64</b>
<b>A</b>	<b>Definición de divergencia y rotacional</b>	<b>65</b>
A.1	Divergencia . . . . .	65
A.2	Rotacional . . . . .	66
<b>B</b>	<b>Primeros resultados derivados de las ecuaciones de Maxwell</b>	<b>68</b>
B.1	Condiciones de contorno . . . . .	68
B.2	Fórmulas de Fresnel . . . . .	72
<b>C</b>	<b>Teoría de Mie</b>	<b>74</b>
C.1	Desarrollo de la teoría . . . . .	74
C.2	Aplicación: SPR . . . . .	78
<b>D</b>	<b>Deducción de la forma funcional del campo: SPP y SPR.</b>	<b>81</b>
D.1	Descripción del campo electromagnético de un SPP . . . . .	81
D.2	Descripción del campo eléctrico de un SPR . . . . .	85

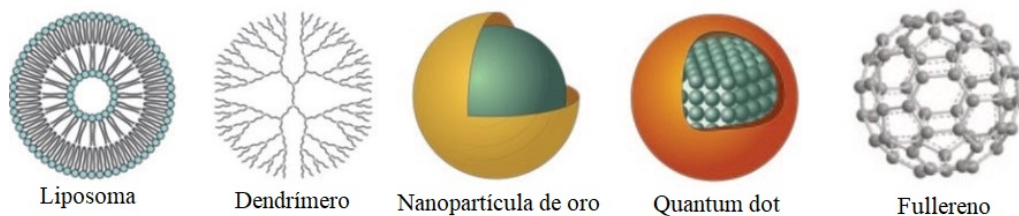
# Capítulo 1

## Motivación y objetivos

La nanofotónica es un área de la fotónica que estudia la interacción de la luz con los sistemas a escala nanométrica. Hoy en día es una área de investigación muy interesante para la comunidad científica puesto que cuando los sistemas se ven reducidos a esa escala, comienzan a comportarse de forma peculiar, presentando en ocasiones fenómenos tan sorprendentes como útiles, lo cual está dando lugar a aplicaciones excepcionales en diferentes campos, desde medicina hasta cosmética. Dentro de este campo se encuentra una de las áreas más prometedoras, en cuyo contexto se enmarca este trabajo, **la plasmónica**. De entre las preguntas fundamentales que trata de responder la plasmónica, podemos destacar la siguiente: ¿Qué ocurre cuando la luz interacciona con el plasma de un metal en un sistema nano-estructurado? Los numerosos esfuerzos científicos que tratan de dar respuesta a esta pregunta, llevan consigo el planteamiento de nuevas aplicaciones. Algunos de ellos se mencionan a continuación.

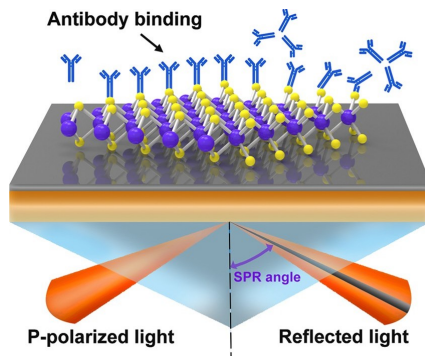
La luz al interactuar con estructuras metálicas más pequeñas que la longitud de onda, produce fenómenos ópticos controlables, lo que abre un abanico de posibilidades y un rango de mejora enorme en los dispositivos ópticos. Dentro de la gran variedad de nuevas propiedades y aplicaciones que surgen como consecuencia de los esfuerzos científicos en esta rama, podemos destacar por ejemplo, las células solares. El uso de la plasmónica en este ámbito puede dar lugar a nuevas nano-estructuras que potencien las propiedades ópticas del sistema existente aumentando con ello su rendimiento y eficiencia [21].

Otra aplicación importante de la plasmónica es la liberación local de fármacos y la terapia fototérmica [28]. El uso de nanopartículas en nanomedicina incorpora el empleo de las mismas como soportes o medios de transporte para la funcionalización o encapsulación de fármacos. Algunos ejemplos de nanopartículas utilizadas en medicina pueden verse en la [Figura 1.1](#). Algunos de los casos más ampliamente conocidos son el liposoma, el quantum dot y las nanopartículas metálicas. A través del empleo de estas nano-soluciones, se han mejorado las capacidades terapéuticas de una gran variedad de fármacos, reduciéndose considerablemente las dosis necesarias y en consecuencia las reacciones indeseadas. Como caso particular puede destacarse el uso de nanopartículas metálicas que, una vez introducidas en el organismo, se adhieren a las células objetivo. A través de radiación inocua para el organismo, se induce una resonancia plasmónica que calienta su entorno acabando con las células deseadas.



**Figura 1.1.** Catálogo de nanopartículas comunes usadas como vía de transporte de fármacos en nanomedicina.

Finalmente, otra de las aplicaciones más interesantes de la plasmónica es el diseño de sistemas sensores. La alta sensibilidad que presentan las nano-estructuras plasmónicas a los cambios en su entorno dieléctrico local, ha llevado al desarrollo de nuevas estrategias y sistemas de detección para el análisis y la identificación de químicos o de material biológico [20].



**Figura 1.2.** Esquema de un biosensor plasmónico con una configuración de tipo Otto-Kretschmann. Obtenido de [35].

Es en esta última aplicación en la que enmarcamos este trabajo, cuyo objetivo principal, es el diseño de un sistema nano-estructurado de tipo red para conseguir, en incidencia normal, el mayor rendimiento posible del sistema como sensor (la mayor sensibilidad posible), introduciendo progresivamente hipótesis que nos acerquen a una situación que pueda ser útil experimentalmente. Para ello, determinaremos tanto los parámetros físicos que influyen en la sensibilidad y que condicionan las dimensiones del sistema, como las variables que definen su entorno. Nos centraremos también en que el sistema sea versátil desde el punto de vista experimental, pudiendo trabajar en diferentes regiones del espectro (UV, VIS IR). Esto permitiría detectar distintos compuestos presentes en una muestra simultáneamente. Finalmente, abordaremos el comportamiento térmico del biosensor, calculando las pérdidas resistivas de las nano-estructuras que conforman la red, para ver si es posible reducirlos sustituyendo el material metálico por uno dieléctrico, a ser posible sin perder eficiencia en el sensor.

## Capítulo 2

# Electromagnetismo y óptica

En este capítulo haremos un breve resumen de la teoría fundamental que se necesita para comprender la interacción luz materia a nivel nanométrico y como a partir de esta interacción se puede producir, bajo ciertas condiciones, la excitación de plasmones superficiales, para finalmente ver que consecuencias tiene y que ventajas pueden aportar como elemento sensor.

Partiremos de la noción de campo establecida por Maxwell y de sus ecuaciones para, a partir de ellas, introducir todos los parámetros que nos sirven para modelar la interacción luz materia a nivel macroscópico, tales como, por ejemplo, el vector desplazamiento, la inducción magnética o la permitividad relativa de un material.

Posteriormente trataremos los modelos clásicos de interacción luz-materia, cuyo objetivo, en el fondo, es encontrar una expresión para la constante dieléctrica en función de la frecuencia de la radiación incidente.

### 2.1. ECUACIONES DE MAXWELL

Entender qué es la luz y cual es su naturaleza ha sido un reto para los científicos a lo largo de la historia y hoy en día no es posible entenderla sin recurrir a las ecuaciones de Maxwell. Uno de los aspectos más importantes de estas ecuaciones es que demostraron que la electricidad y el magnetismo no son fenómenos independientes, si no, dos manifestaciones del mismo fenómeno, el electromagnetismo.

Se trataba de un fenómeno similar a la gravitación descrita por Newton en 1687. Así como dos cuerpos con masa se atraen por el hecho de tenerla, un cuerpo cargado eléctricamente y en movimiento produce una fuerza electromagnética sobre otro. La mayor diferencia es que la dependencia de esta fuerza es, no sólo con las cargas de cada uno de los cuerpos, si no también con su velocidad, lo cual hace que este fenómeno sea más complicado de describir que el de la gravitación de Newton.



---

### 2.1.1. Interpretación de las ecuaciones

Entre los elementos que comparten ambas teorías, se encuentra la aparente existencia de una acción a distancia a través de la cual se produce la interacción. Maxwell no resolvió este problema conceptual pero introdujo una noción puramente matemática que permitió modelar dicho fenómeno, el campo. El éxito más notorio e inmediato de las ecuaciones de Maxwell fue la descripción de la luz como una onda electromagnética. Como consecuencia directa, las ecuaciones de Maxwell permiten explicar como se propaga la radiación electromagnética y dan luz, a su vez, a como es la interacción de esta con la materia.

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{j}(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = \rho \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.4)$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico,  $\vec{H}$  es el campo magnético,  $\vec{D}$  el vector desplazamiento y  $\vec{B}$  la inducción magnética. Además  $\rho$  y  $\vec{j}$  son la densidad de carga y la densidad de corriente respectivamente.

Estas ecuaciones, por orden de aparición son la **ley de Faraday**, la **ley de Ampère-Maxwell**, la **ley de Gauss** y la **ley de Gauss para el campo magnético**. Para poder interpretar físicamente las ecuaciones de Maxwell, necesitamos recurrir a la noción de divergencia y rotacional, cuyo significado se muestra en el apéndice A.

1. **Ley de Faraday:** El campo eléctrico, tiene como fuente el opuesto de la variación temporal de la inducción magnética. Esto indica que el cambio de la inducción en el tiempo nos muestra cómo de turbulento es el campo vectorial que describe nuestro campo eléctrico. Además, el signo menos indica que la variación temporal de la inducción se opone a dicha "turbulencia".
2. **Ley de Ampère-Maxwell:** El campo magnético, tiene como fuentes vectoriales la densidad de corriente y la variación del vector desplazamiento con el tiempo. Esto indica que las cargas en movimiento producen un campo magnético, más concretamente, generan o no una turbulencia en dicho campo.
3. **Ley de Gauss:** La fuente escalar del vector desplazamiento es la densidad de carga. En otras palabras, el campo eléctrico es generado por una distribución espacial de cargas de manera que sus sumideros y manantiales vienen definidos por el carácter de la distribución, es decir, si está cargado positivamente o negativamente.

- 
4. **Ley de Gauss para el campo magnético:** La inducción magnética no tiene fuentes. Esto indica que la inducción es un campo de líneas cerradas o solenoidal, esto es, todas las líneas de campo que entran en una región, salen y la única manera de que no salgan es que no hayan entrado.

Estas ecuaciones pueden particularizarse para el caso de materiales **lineales, homogéneos e isótropos** a través de las relaciones de constitución y de la ley de Ohm. Las ecuaciones de Maxwell quedan entonces expresadas en términos del campo eléctrico y magnético únicamente:

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\mu} \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.5)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \epsilon \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} + \sigma \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.8)$$

donde  $\epsilon$  y  $\mu$  son la permitividad eléctrica y la permeabilidad magnética respectivamente. En esencia, este sistema muestra claramente que los campos magnético y eléctrico no son independientes entre si y es, por tanto, la prueba de que ambos se corresponden con el mismo concepto, **el campo electromagnético**.

#### 2.1.2. Constante dieléctrica

Una vez visto el significado de las ecuaciones de Maxwell, podemos dar un paso más y explorar la influencia en la solución del tipo de material o la geometría. Estas condiciones, muchas veces, llevan a un sistema de ecuaciones sin solución analítica, por lo que en la inmensa mayoría de los casos la solución debe alcanzarse mediante aproximaciones numéricas.

En esta sección trataremos uno de los parámetros más importantes que intervienen en las ecuaciones de Maxwell, que después nos servirán para comprender y describir como interacciona la radiación con la materia: la **constante dieléctrica**.

#### Constante dieléctrica

Para encontrar una expresión general de la constante dieléctrica, vamos a considerar las ecuaciones de Maxwell en términos de la frecuencia, mediante la transformada de Fourier. Como el operador transformada conmuta con la divergencia y el rotacional, el sistema queda de la siguiente manera:

$$\nabla \times \vec{E}_t(\vec{r}, \omega) = i\omega \vec{B}_t(\vec{r}, \omega) \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \vec{H}_t(\vec{r}, \omega) = -i\omega \vec{D}_t + \vec{j}_t \quad (2.10)$$

$$\nabla \cdot \vec{E}_t(\vec{r}, \omega) = \rho_t \quad (2.11)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}_t(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (2.12)$$

donde  $\omega$  representa la frecuencia angular y el subíndice t denota la función transformada. El objetivo de esta transformación es ver si la constante dieléctrica pertenece siempre al cuerpo de los reales o no. Para verlo, supondremos el caso de un metal, por lo que la densidad de corriente puede expresarse como:

$$\vec{j} = \vec{j}_{ext} + \vec{j}_c \quad (2.13)$$

con  $\vec{j}_c = \sigma \vec{E}$ . Sustituyendo esta expresión de la corriente en la ley de Ampère, obtenemos la siguiente relación:

$$\nabla \times \vec{H}_t(\vec{r}, \omega) = -i\omega(\epsilon + i\frac{\sigma}{\omega})\vec{E}_t + \vec{j}_{ext} \quad (2.14)$$

de manera que por analogía tenemos que  $\tilde{\epsilon} \rightarrow \epsilon + i\frac{\sigma}{\omega} \in \mathbb{C}$  y en consecuencia podremos generalizar también, a partir de esto, la noción de índice de refracción,  $\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}$ . Por tanto, en general ambas constantes serán **complejos**. Si las expresamos en forma binómica, tendremos que:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.15)$$

$$\tilde{n} = n + ik \quad (2.16)$$

De esta manera, planteando un sistema de ecuaciones a través de la relación entre el índice y la permitividad, tendremos las expresiones de las partes real e imaginaria de una de las constantes en términos de la otra y viceversa.

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.17)$$

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.18)$$

O equivalentemente,

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (2.19)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}} \quad (2.20)$$

Una vez obtenida la expresión general del índice de refracción, es necesario comprender su significado. Para ello, se considera la representación matemática de una onda plana viajando en un medio cualquiera (por simplicidad se supone viajando en la dirección del eje z).

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\tilde{n}\frac{\omega}{c}z - \omega t)} = E_0 e^{-k\frac{\omega}{c}z} e^{i(n\frac{\omega}{c}z - \omega t)}$$

A la vista de la expresión anterior, podemos identificar dos términos en función de las componentes del índice de refracción. La parte real sólo influye en la fase (exponencial compleja), por lo que contiene la información sobre cómo se **propaga** la radiación en el material y la parte imaginaria, influye en la amplitud de la onda, por lo que contiene la información sobre la **atenuación** en el material.

---

Teniendo en cuenta todo lo anterior, podemos pensar en situaciones límite que pueden ser, de hecho, casos reales de materiales. Si consideramos por ejemplo un dieléctrico, en general su índice de refracción en el rango visible será real o tendrá una parte imaginaria pequeña por lo que presentará baja absorción en ese rango. Sin embargo, metal tiene un índice de refracción complejo con una parte imaginaria no nula. Se pueden plantear, por tanto, los siguientes casos teóricos:

1. Materiales no absorbentes ( $k = 0$ ): En este caso, tomamos directamente el límite, por lo que  $\tilde{\epsilon} = n^2 + i2nk = n^2$ . En este caso teórico las dos constantes, permitividad e índice, son reales.
2. Materiales poco absorbentes ( $n \gg k$ ): En este caso, tomamos la expresión en términos del infinitésimo, por lo que podemos despreciar la parte compleja del índice. Por tanto:  $\tilde{\epsilon} = n^2 + i2nk$ . Como puede verse, aunque el comportamiento de la radiación está principalmente dominado por la parte real del índice, la permitividad sigue siendo compleja.
3. Materiales muy absorbentes ( $k \gg n$ ): Al igual que en el caso anterior, tomamos el infinitésimo, esta vez considerando  $k$ . Por tanto,  $\tilde{\epsilon} = -k^2 + i2nk$ . Como puede verse, aunque el parámetro mas influyente en el comportamiento de la radiación es la parte compleja del índice, la permitividad sigue siendo compleja.

En el fondo, el suponer un material u otro, cambia la forma de la constante dieléctrica, que afectará a su vez a las soluciones que puedan deducirse de las ecuaciones de Maxwell. En definitiva, es en la constante dieléctrica donde se condensa la información sobre la respuesta de un material en presencia de radiación electromagnética.

### 2.1.3. Modelos clásicos de interacción luz-materia

Hemos hablado ya de la importancia de la constante dieléctrica, porque engloba la información sobre la interacción luz-material en el contexto de las ecuaciones de Maxwell. Sin embargo, no hemos hablado en ningún momento de cómo esa información está contenida en ella o de qué parámetros son los que hacen que la constante dieléctrica tenga el significado que tiene.

Para responder estas preguntas, es necesario preguntarse cómo es la materia a nivel microscópico. En los laboratorios, esta información se obtiene mediante la medida de magnitudes como la absorbancia o la absorptividad molar, las cuales no dejan de ser parámetros macroscópicos. Sin embargo, los modelos que describen las propiedades ópticas de los materiales buscan obtener una expresión para la constante dieléctrica en términos de las magnitudes que caracterizan la materia a nivel microscópico y de la frecuencia de la radiación electromagnética.

En nuestro caso, las dimensiones de nuestros sistemas van a estar en torno a las micras, por lo que sólo vamos a necesitar los modelos de interacción luz-materia clásicos, es decir, el modelo de Lorentz y el de Drude-Sommerfeld. Por su parte el modelo de Lorentz describe la constante dieléctrica de los materiales dieléctricos idealizando los electrones ligados como muelles. El modelo de Drude-Sommerfeld, sin embargo, considera que los electrones están libres en el material, por lo que describe materiales metálicos. Ambos modelos se detallan a continuación.

---

## Modelo de Lorentz

En un intento por describir la interacción de la luz con los átomos que conforman la materia, Lorentz propuso que los electrones estaban ligados a los núcleos inmóviles con una fuerza que venía descrita por la ley de Hooke, de tal manera que cuando el campo electromagnético interactuaba con los electrones, se produciría un movimiento oscilatorio, conceptualmente similar al de un muelle. En definitiva, el modelo de Lorentz consiste en suponer que los electrones son osciladores forzados y atenuados, cuya expresión matemática podemos ver a continuación.

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dx(t)}{dt} + m\omega_0^2 x(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.21)$$

donde  $x(t)$  es la función elongación,  $m$  la masa del electrón,  $\gamma$  la constante de amortiguamiento,  $\omega_0$  la frecuencia natural de oscilación y  $\omega$  la frecuencia de la radiación electromagnética. Resolviendo esta ecuación(EDO), tenemos:

$$x(t) = \frac{-eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} e^{-i\omega t} \quad (2.22)$$

Si tenemos en cuenta la expresión para la polarización en el caso uniforme y tomamos la contribución de todos los electrones, entonces podemos expresar:

$$\vec{P} = N\vec{p} = -Nex(t) \quad (2.23)$$

donde  $N$  es la densidad numérica de electrones. Ahora, considerando las relaciones de constitución, junto con la ecuación anterior, obtenemos la relación de dispersión que buscábamos:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.24)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica relativa. El modelo anterior considera únicamente una frecuencia de oscilación natural, pero es usual que un material debido a sus particularidades tenga mas de una. Para generalizarlo, simplemente se suma sobre todas las frecuencias naturales.

$$\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_j \frac{1}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (2.25)$$

Debido a que este modelo considera que los electrones son osciladores que están ligados al material, cabe esperar que describa adecuadamente la respuesta de un material dieléctrico en presencia de radiación. Por ejemplo, se puede explicar el aumento local y repentino del índice de refracción en torno a una longitud de onda determinada (dispersión anómala), como el caso de la banda de absorción infrarroja en el agua. Sin embargo, el modelo es insuficiente a la hora de explicar fenómenos como la magnitud de las transiciones en los procesos de absorción, para lo cual tendríamos que recurrir a un modelo clásico.

---

## Modelo de Drude-Somerfield

Hacia 1900, Paul Drude desarrollo un modelo para intentar explicar el transporte de electrones en metales. Este modelo proporciona una base matemática en la que se idealiza el comportamiento de los electrones en un material como un gas clásico. Es decir, que cuando el campo electromagnético interacciona con este gas, los electrones oscilan tratando de seguirlo. Por esta razón el modelo se basa en la resolución de la ecuación de un oscilador atenuado, pero no forzado.

$$m \frac{d^2 x(t)}{dt^2} + \gamma \frac{dx(t)}{dt} = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.26)$$

Como puede verse, es el mismo modelo que antes, sólo que eliminando la fuerza recuperadora (los electrones están libres). Además de desarrollar en función de la posición, desarrollaremos también en función de la velocidad de los electrones, es decir, vamos a considerar también, la siguiente ecuación:

$$m \frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} v(t) = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.27)$$

donde  $\tau = \gamma^{-1}$  es el tiempo de relajación. Ahora, resolviendo ambas ecuaciones, tenemos:

$$x(t) = \frac{eE_0}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} e^{-i\omega t} \quad (2.28)$$

$$v(t) = \frac{-e\tau}{m} \frac{1}{1 - i\omega\tau} \vec{E} \quad (2.29)$$

Procediendo de la misma manera que en el modelo de Lorentz y teniendo en cuenta la expresión clásica para la densidad de corriente  $\vec{j} = -Ne\vec{v}$ , junto con las expresiones anteriores, tenemos:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.30)$$

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (2.31)$$

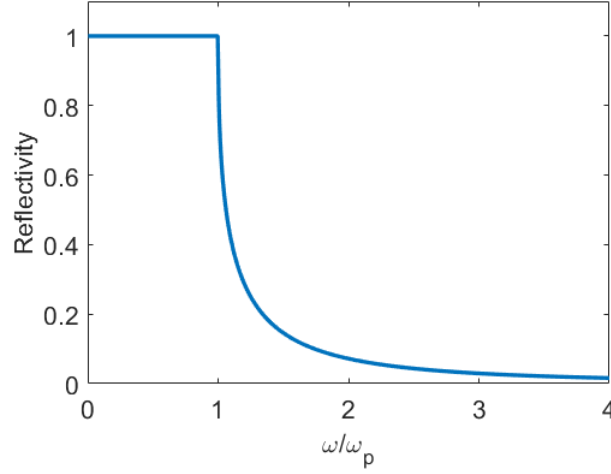
donde  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}$  y  $\sigma_0 = \frac{Ne^2\tau}{m}$  son la frecuencia de plasma y la conductividad macroscópica respectivamente. Por último, relacionando  $\omega_p$  y  $\sigma_0$  y combinando ambas ecuaciones, obtenemos:

$$\epsilon(\omega) = 1 + i \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega} \quad (2.32)$$

recuperando así una expresión para la constante dieléctrica obtenida en la ecuación (2.14). Este modelo, explica la conductividad a nivel microscópico y algunas características de los metales, como el hecho de que reflejan la radiación en el visible. En efecto, si despreciamos el amortiguamiento en el modelo, tenemos que:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.33)$$

de manera que para frecuencias mayores que la de plasma,  $\epsilon$  es real y viceversa. Esto tiene consecuencias sobre la reflectividad, que podemos ver en la figura siguiente.



**Figura 2.1.** Forma funcional del factor de reflexión en el caso de incidencia normal desde el vacío para un metal ideal.

Además, en base a este modelo podemos obtener el coeficiente de absorción, que se expresa:

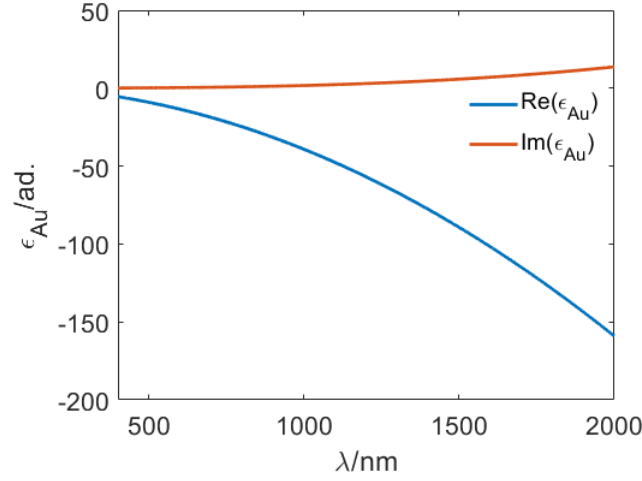
$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\sigma_0\omega\mu_0} \quad (2.34)$$

de manera que suponiendo  $E \propto e^{-\frac{z}{\delta}}$  y comparando con la ley de Lambert-Beer, podemos explicar el **efecto skin**.

$$\delta = \frac{2}{\alpha} \quad (2.35)$$

La ecuación (2.35) nos muestra que el campo electromagnético penetra muy poco en el metal sobre todo a altas frecuencias. A pesar de todo, al igual que nos pasaba en el caso de los dieléctricos, el modelo no explica algunos fenómenos observables en metales. Un ejemplo es el hecho de que algunos materiales tienen color, de manera que los perfiles de absorción decaen antes de la frecuencia de plasma.

Como se ha mencionado anteriormente, el modelo de Lorentz supone electrones ligados, mientras que el de Drude-Sommerfeld, electrones libres. En un material arbitrario, podemos tener ambas situaciones simultáneamente, por lo que la constante dieléctrica debe modelarse teniendo en cuenta ambas contribuciones. En la [Figura 2.2](#) se muestra la constante dieléctrica del oro calculada teniendo en cuenta los dos modelos. Para ello se toma la frecuencia de plasma del oro, así como su densidad numérica de [38].



**Figura 2.2.** Representación de la constante dieléctrica del oro calculada teniendo en cuenta el modelo de Drude-Sommerfeld junto con el modelo de Lorentz. En azul la parte real y en rojo la parte imaginaria. Los datos de la frecuencia de plasma y la densidad numérica del oro han sido tomados de [38].

Finalmente, aunque la descripción de la constante dieléctrica se ha hecho en términos de la frecuencia angular de la radiación incidente, se puede hacer un desarrollo similar considerando como variable la longitud de onda, simplemente teniendo en cuenta su relación de dispersión. Este concepto se identifica con la relación entre la frecuencia y la longitud de onda de una onda plana en un medio. Así, nos permite definir magnitudes útiles como la velocidad de fase de la onda (tasa de cambio de la fase en el espacio) o la velocidad de grupo (velocidad de propagación de la energía que lleva asociada la onda).

## 2.2. RESOLUCIÓN DE LAS ECUACIONES

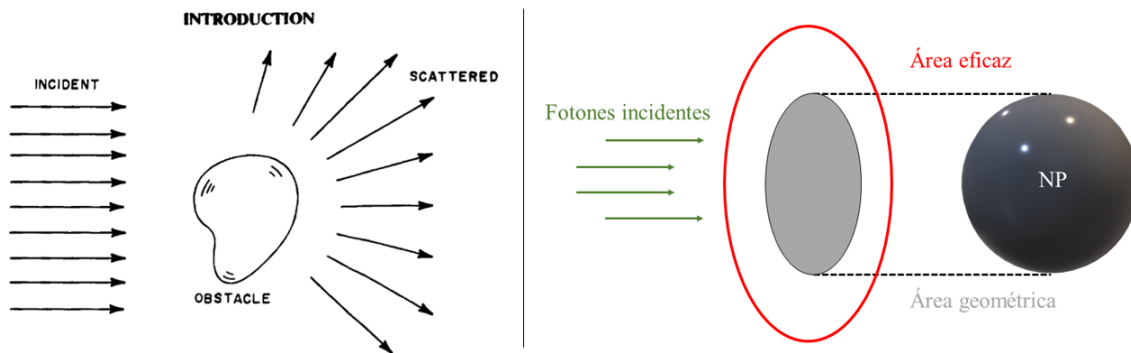
En el apartado anterior, hemos visto que tanto el material como la geometría influyen en las ecuaciones de Maxwell. En la mayoría de los casos la forma analítica de las funciones implicadas y las condiciones de contorno hacen que las ecuaciones sean irresolubles analíticamente, por lo que se debe recurrir a métodos numéricos complejos. Sin embargo, es posible obtener una solución analítica en el caso de un cuerpo con simetría de revolución (esferoide y cilindro). Al formalismo matemático que aporta dicha solución, se le conoce como teoría de Mie.

### 2.2.1. Teoría de Mie

Esta teoría fue propuesta en 1908 por el científico alemán Gustav Mie, quien, en un esfuerzo por entender por qué el color de las disoluciones coloidales de partículas de oro cambiaba dependiendo del tamaño y la concentración de las mismas halló las expresiones matemáticas que describen la interacción de la radiación electromagnética con un sistema con geometría esférica o, en su defecto, elipsoidal. Por



tanto, la teoría de Mie tiene como objetivo fundamental el cálculo de las eficiencias de scattering y de absorción, las cuales, en ultima instancia, se expresan como las secciones eficaces de scattering y de absorción normalizadas al área transversal del obstáculo iluminado. Para definir las secciones eficaces vamos a apoyarnos en la [Figura 2.3](#). Para definir las secciones eficaces es necesario tener en mente qué es el scattering. El scattering es un fenómeno que se produce debido la interacción de la luz con la materia. El campo eléctrico incidente acelera las cargas presentes en el material, de forma que estas emiten radiación que es precisamente el campo esparcido. Por otro lado, las cargas en movimiento pueden transformar parte de la energía del campo incidente en otro tipo de energía (por ejemplo térmica). A esto se le llama absorción. Cuando consideramos, en suma, ambos fenómenos, hablamos de extinción. En este contexto, la sección eficaz es, desde el punto de vista conceptual, el área dentro de la cual la radiación interaccionará con la nano-estructura.



**Figura 2.3.** A la izquierda se muestra un esquema del proceso de scattering que sufre la luz al encontrarse con un objeto. Tomado de [9]. A la derecha se muestra un esquema de un sistema formado por una partícula en presencia de radiación incidente. El área gris es la sección geométrica de la nanopartícula y la roja, la sección eficaz suponiendo que la partícula amplifique dicha sección. Así mismo, las flechas verdes se corresponden con la radiación incidente.

Desde un punto de vista formal, las secciones eficaces son la razón entre el flujo de energía de la radiación absorbida, esparcida o (en suma) extinguida por el sistema y la densidad de flujo energético de la radiación incidente, o lo que es lo mismo, que cantidad normalizada de radiación se dispersa, se absorbe o se “pierde”. Podemos expresar entonces las eficiencias de scattering y absorción como:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi a_p^2} \quad (2.36)$$

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi a_p^2} \quad (2.37)$$

donde  $\sigma_{abs}$  y  $\sigma_{sca}$  son las secciones eficaces de absorción y de scattering respectivamente. Así mismo  $a_p$  es el radio del sistema. Tras realizar el procedimiento matemático descrito en el apéndice C, se obtienen las secciones eficaces de scattering y absorción.

---


$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.38)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)[\Re(a_n + b_n) - (|a_n|^2 + |b_n|^2)] \quad (2.39)$$

donde  $\lambda_m$  es la longitud de onda en el entorno dieléctrico y los números complejos  $a_n$  y  $b_n$  son los coeficientes de Mie, descritos como sucesiones.  $n$  es el orden del término enésimo.

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - \zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.40)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - m\zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2.41)$$

donde  $m = \frac{n_p}{n_m}$  es el índice de refracción relativo de la nanopartícula al medio que la rodea y  $x = \frac{2\pi a_p}{\lambda_m}$  el tamaño normalizado de la nanopartícula a la longitud de onda. Además,  $\psi_n$  y  $\zeta_n$  son los polinomios de Riccati de primera y tercera especie. La importancia de estos coeficientes radica en que permiten entender el significado físico de las eficiencias de scattering y absorción en el caso de esferas tanto dieléctricas como metálicas.

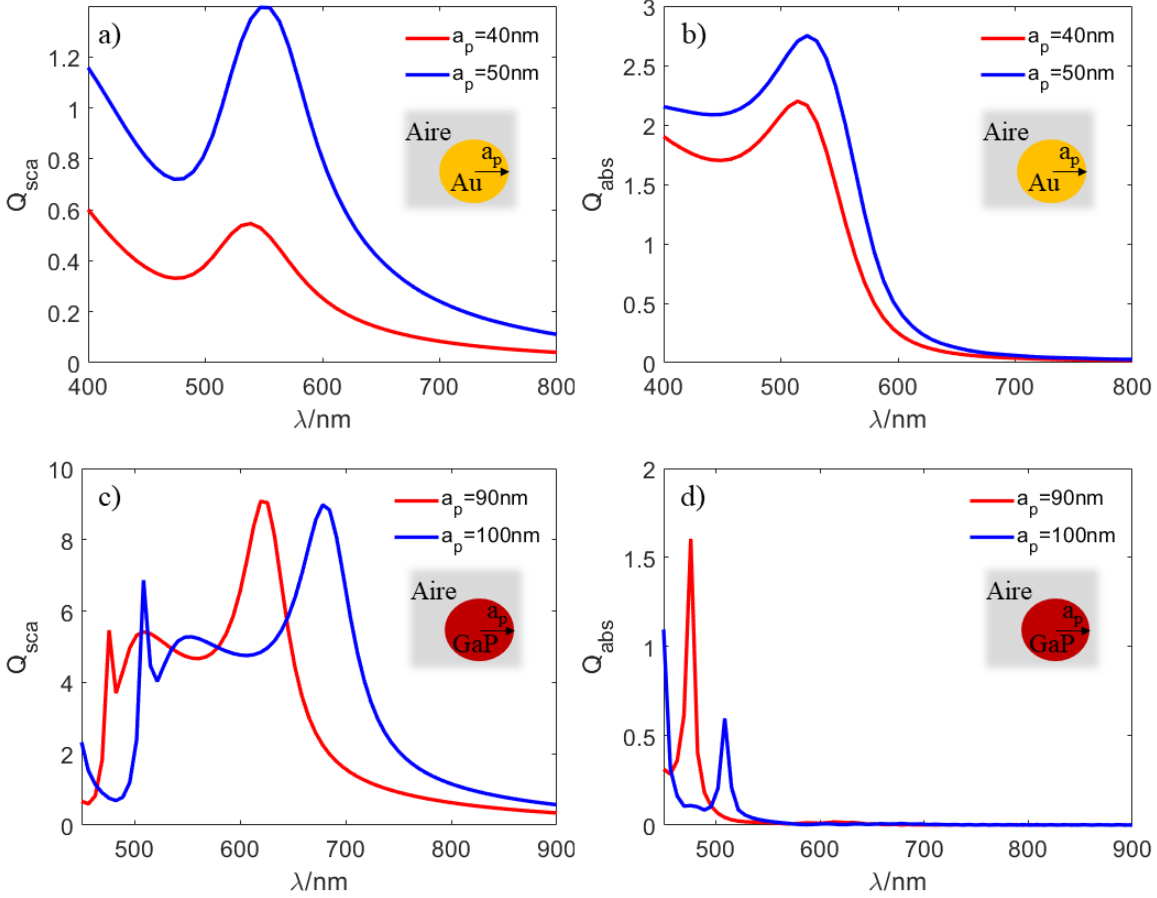
En la [Figura 2.4](#), se muestran las secciones eficaces calculadas teniendo en cuenta la aproximación de que el tamaño de la nanopartícula es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente ( $a_p \ll \lambda$ ). Se muestran los casos para una nanopartícula de oro de radios  $a_p = 40$  y  $50$  nm y para una nanopartícula de fosforo de galio de radios  $a_p = 90$  y  $100$  nm en aire. Se puede ver cómo en el caso de la partícula de oro sólo aparece un máximo, tanto en el scattering como en la absorción. Esto se produce debido a que cuando la radiación incidente interacciona con la nanopartícula, el campo eléctrico excita los electrones de conducción del metal que se ven forzados a oscilar.

En consecuencia se produce un dipolo cuya longitud de onda de emisión está influida por el tamaño de la nanopartícula. Un aspecto interesante que podemos ver es que cuando el radio aumenta, la longitud de onda a la que aparece el máximo aumenta. Esto es debido a que la oscilación de los electrones está acotada por la geometría de la nanopartícula, por lo que si la nanopartícula es más grande, la distancia que pueden recorrer los electrones durante su oscilación es mayor, lo que se traduce en una excitación a mayor longitud de onda.

Por otro lado, en el caso de la eficiencia de scattering de la partícula dieléctrica, se puede apreciar la existencia de tres máximos, correspondientes de derecha a izquierda con los términos dipolar magnético, dipolar eléctrico y cuadrupolar magnético. Cada uno de esos términos se explica en base a los coeficientes de Mie, cuyos primeros términos se muestran en el apéndice C.

Paralelamente a lo que ocurriría con la nanopartícula de oro, los picos se desplazan hacia longitudes de onda mayores a medida que el tamaño de la nanopartícula aumenta. En este caso, el fenómeno es

distinto ya que no existen electrones de conducción libres de moverse. Lo que sucede es que la luz produce una resonancia en el interior del dieléctrico debido a la reflexión total interna, es decir, la nanopartícula actúa como un resonador óptico, lo que se traduce en excitaciones conocidas como *whispering gallery modes*.



**Figura 2.4.** Eficiencias de scattering y absorción para el caso de partículas esféricas de Au y de GaP. a) Eficiencia de scattering para el caso de una nanopartícula de oro de radios  $a_p = 40$  y  $50nm$ . b) Eficiencia de absorción para el caso de una nano partícula de oro de radios  $a_p = 40$  y  $50nm$ . c) Eficiencia de scattering para el caso de una nano partícula de GaP de radios  $a_p = 90$  y  $100nm$ . d) Eficiencia de absorción para el caso de una nanopartícula de GaP de radios  $a_p = 90$  y  $100nm$ .

### 2.2.2. Método FDTD

Anteriormente vimos que dependiendo del tipo de material y de las condiciones de contorno, las ecuaciones de Maxwell cambian, lo que influye en la manera de resolverlas. Si el sistema no es sencillo,

la resolución se obtiene mediante aproximaciones numéricas. En nuestro caso, el método utilizado es el método FDTD (diferencias finitas en el dominio del tiempo), propuesto por primera vez por K. Yee, que supone una particularización del método general de diferencias finitas ampliamente utilizado en la resolución de ecuaciones en derivadas parciales (EDP).

La teoría que hay detrás del método es simple. Para resolver un problema electromagnético, simplemente tenemos que discretizar el espacio y el tiempo y considerar las derivadas parciales como cocientes incrementales. Para entender mejor el proceso, consideraremos el problema en una dimensión y en un entorno vacío. Como consecuencia, las ecuaciones de Maxwell se escriben de la siguiente manera:

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (2.42)$$

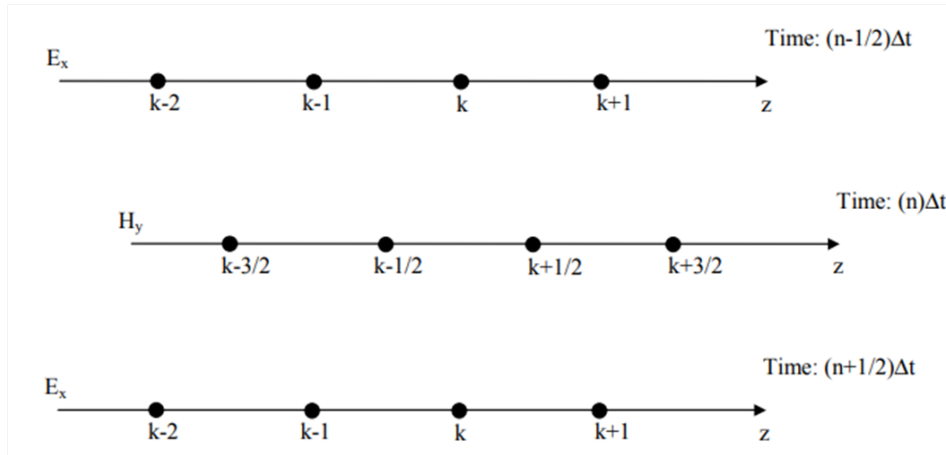
$$\frac{\partial H_y}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial E_x}{\partial z} \quad (2.43)$$

Aplicando ahora la idea de Yee de aproximar las derivadas por cocientes centrales de incrementos, tenemos que el sistema anterior, se expresa:

$$\frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) - E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta t} = -\frac{1}{\epsilon_0} \frac{H_y^n(k+\frac{1}{2}) - H_y^n(k-\frac{1}{2})}{\Delta z} \quad (2.44)$$

$$\frac{H_y^{n+1}(k+\frac{1}{2}) - H_y^n(k+\frac{1}{2})}{\Delta t} = -\frac{1}{\mu_0} \frac{E_x^{n+\frac{1}{2}}(k+1) - E_x^{n-\frac{1}{2}}(k)}{\Delta z} \quad (2.45)$$

Estas aproximaciones hacen que tengamos que calcular el campo E en puntos  $k\Delta x$  y tiempos  $\frac{2n+1}{2}\Delta t$ , y el campo H en puntos  $\frac{2k+1}{2}\Delta x$  y tiempos  $n\Delta t$ , donde  $k, n \in \mathbb{Z}$ , lo que nos da un algoritmo "del salto de la rana". El esquema de este algoritmo se muestra en la siguiente figura:



**Figura 2.5.** Esquema del calculo iterativo para el algoritmo de Yee.

---

Las expresiones anteriores nos dan una relación de recurrencia, de tal manera que corrigiendo la enorme diferencia entre las amplitudes de los campos con  $E = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \tilde{E}$ , se expresan:

$$E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) = E_x^{n-\frac{1}{2}}(k) + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \frac{\Delta t}{\Delta z} (H_y^n(k - \frac{1}{2}) - H_y^n(k + \frac{1}{2})) \quad (2.46)$$

$$H_y^{n+1}(k + \frac{1}{2}) = H_y^n(k + \frac{1}{2}) + \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \frac{\Delta t}{\Delta z} (E_x^{n+\frac{1}{2}}(k) - E_x^{n+\frac{1}{2}}(k + 1)) \quad (2.47)$$

Ahora hay un problema y es como escoger  $\Delta z$  y  $\Delta t$ . Normalmente se suele escoger primero  $\Delta z$  y se ha comprobado que un mallado que genera buenos resultados es uno en el que los campos no cambian sustancialmente de una celda a otra. Por eso, el tamaño de la celda debe ser una fracción de la longitud de onda. En la mayoría de los casos se considera que una longitud de onda sea aproximadamente 10 celdas, siendo esta la menor longitud de onda en nuestra simulación. Una vez que tenemos el mallado espacial, tenemos que elegir  $\Delta t$ . Por razones de estabilidad, la componente del campo en cuestión no debe propagarse más de una celda en un  $\Delta t$ , de tal manera que en el vacío tendremos:

$$\Delta t \leq \frac{\Delta z}{c} \quad (2.48)$$

,con  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. El método que hemos expuesto es generalizable a dos y tres dimensiones. En este caso, las relaciones de recurrencia son bastante mas complicadas y, además, se puede probar que la condición de estabilidad (condición de Courant), viene dada por  $\Delta t \leq \frac{\Delta z}{c\sqrt{d}}$ , donde  $d$  es la dimensión considerada. A modo de conclusión podemos decir que los algoritmos basados en FDTD son muy populares ya que se basan en conceptos simples que son fáciles de implementar. Sin embargo, tienen limitaciones, como por ejemplo el hecho de que su estabilidad depende del mallado espacial y del tiempo de simulación.

## Capítulo 3

# Plasmónica: Plasmones superficiales (SPP's) y plasmones localizados (LSPR's)

En este capítulo nos centraremos en los conceptos fundamentales de la plasmónica: los plasmones. La plasmónica es una rama de la nanofotónica que estudia los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones de conducción en interfases dieléctrico-metal. Los fenómenos que se desprenden de dicha interacción pueden ser interpretados en base a la existencia de plasmones, es decir, oscilaciones colectivas de los electrones de conducción presentes en un metal. Aunque sus bases se establecen a principios del siglo XX con trabajos de A. Sommerfeld y observaciones de R. W. Wood, la mejora de los procesos de fabricación en la nano-escala y de la computación, han conseguido un aumento en el interés sobre esta disciplina.

A continuación distinguiremos entre plasmones localizados y superficiales. Empezaremos definiendo cada uno de ellos y estableciendo las ecuaciones matemáticas ligadas a su existencia. Además, seguiremos la misma filosofía que para la presentación de los modelos de interacción, buscando una relación de dispersión para el caso del plasmón superficial, que es de especial interés para nosotros. De esta manera estaremos en las condiciones adecuadas para conocer el comportamiento de los plasmones y su respuesta a la radiación incidente.

A partir de la relación de dispersión, concretaremos las condiciones para las cuales se puede producir un plasmón superficial y plantearemos, posteriormente, su aplicación en el ámbito del sensado, viendo como cambia la longitud de onda de excitación con respecto del índice del entorno, esto es, estudiando teóricamente la sensibilidad que presentaría el sensor generador de los citados plasmones.

### 3.1. DEFINICIÓN DE PLASMÓN: SPP'S Y SPR'S

Una vez vista la teoría relacionada con las ecuaciones de Maxwell y la interacción luz-materia, podemos centrarnos en la teoría de plasmones. Sin embargo, antes de dar la definición y la descripción matemática conviene conocer un concepto estrechamente relacionado con los plasmones, las ondas evanescentes.

#### 3.1.1. Ondas evanescentes

Una onda evanescente es una onda inhomogénea caracterizada porque, al menos una de sus componentes, tiene un vector de onda imaginario, lo que se traduce en que el campo en esa dirección no se propaga y su amplitud decae exponencialmente.

Estas ondas no pueden existir en medios materiales homogéneos, por lo que para introducirla supondremos el medio con la discontinuidad más simple, una interfaz. Los planos separados por esta interfaz se corresponden con dos dominios cuyas características son distintas.

Si incidimos con una onda plana, a un ángulo  $\theta$  y suponiendo que el plano de incidencia es el plano XZ, tenemos que, en base a los coeficientes de Fresnel, la expresión de la onda transmitida será:

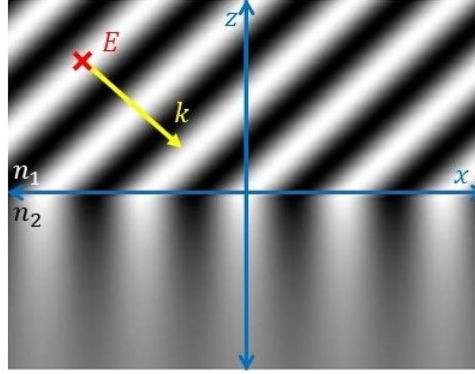
$$\vec{E}_2 = \begin{pmatrix} -E_1^p t_p \frac{k_{z2}}{k_2} \\ E_1^s t_s \\ E_1^p t_p \frac{k_x}{k_s} \end{pmatrix} e^{ik_x x + ik_{z2} z} \quad (3.1)$$

donde  $E_1$  es la amplitud del campo incidente, los índices s y p indican polarización ortogonal y paralela al plano de incidencia y t es el coeficiente de transmisión. Así mismo,  $k_x = k_1 \sin(\theta)$  y  $k_{z2} = k_2 \sqrt{1 - \tilde{n}^2 \sin^2(\theta)}$ .

Consideramos que el primer medio es más refringente que el segundo, por lo que el índice relativo ( $\tilde{n} = \frac{n_1}{n_2}$ ) es mayor que uno. Además, suponemos que  $\theta > \theta_c = \arctan(\frac{1}{\tilde{n}})$ . Bajo estas condiciones  $k_{z2} \in \mathbb{C}$ . Entonces:

$$\vec{E}_2 = \begin{pmatrix} -E_1^p t_p \frac{k_{z2}}{k_2} \\ E_1^s t_s \\ E_1^p t_p \frac{k_x}{k_s} \end{pmatrix} e^{ik_x x} e^{-\gamma z} \quad (3.2)$$

donde  $\gamma = k_2 \sqrt{\tilde{n}^2 \sin^2(\theta) - 1}$ . Podemos ver de forma gráfica el resultado en la [Figura 3.1](#):

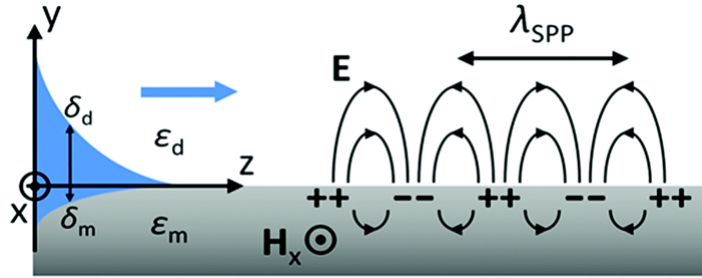


**Figura 3.1.** Onda plana incidiendo en disposición de reflexión total. Sólo se representa la onda incidente en el medio de índice  $n_1$  y la transmitida en el medio de índice  $n_2$ . Las líneas azules son la interfase y la normal.

De esta manera, tenemos que la onda expresada en la ecuación (3.2), tiene una amplitud que decrece exponencialmente en la dirección  $z$  y sólo oscila en la dirección  $x$ , características que se verán mas adelante en la definición de **plasmón superficial**.

### 3.1.2. Descripción de plasmones superficiales (SPP's).

En 1957, Ritchie predijo la existencia de oscilaciones longitudinales de carga propagantes en una interfase dieléctrico/metal. Esta predicción se confirmó en 1979 y desde entonces se sabe que no pueden excitarse mediante luz sin la mediación de un acoplador [39].



**Figura 3.2.** Esquema de un plasmón superficial propagándose a través de una interfaz dieléctrico/metal, donde  $\delta$  representa la profundidad de penetración y  $\epsilon$  la constante dieléctrica. Así mismo, los subíndices  $d$  y  $m$  representan dieléctrico y metal respectivamente y  $\lambda_{spp}$  es la longitud de onda del plasmón. Obtenido de [44].

Como puede verse en la [Figura 3.2](#), los plasmones superficiales son ondas que se producen en una interfaz dieléctrico/metal debido a la oscilación colectiva de los electrones libres en la superficie del



---

metal. Esta oscilación longitudinal, a su vez, genera una onda electromagnética que se propaga a lo largo de la superficie. Desde un punto de vista conceptual, pueden asemejarse a las ondas superficiales que se producen en el agua de un lago cuando tiramos una piedra. La expresión matemática de este tipo de ondas viene determinada por la siguiente ecuación, cuya deducción precisa se muestra en el apéndice D.

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (3.3)$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (3.4)$$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (3.5)$$

para  $z < 0$ .

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (3.6)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \epsilon_0 \epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (3.7)$$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (3.8)$$

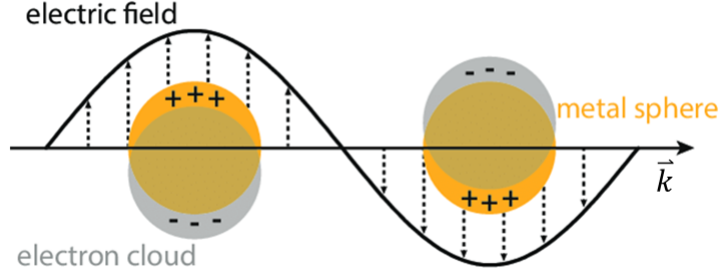
para  $z > 0$ . Donde los subíndices representan el medio 1 y 2 respectivamente. Así mismo,  $\beta$  es la constante de propagación del plasmón y  $k$  es la proyección del vector de ondas sobre el eje  $z$ . En conclusión, como podemos ver, la onda de plasmón superficial es, en realidad, un caso particular de **onda evanescente** que se propaga a lo largo de la superficie en la que está contenida y siempre de carácter **transversal magnético**.

### 3.1.3. Descripción de plasmones superficiales localizados (LSPR's).

Los LSPR's han sido estudiados desde hace mas de 150 años, siendo el primero Michael Faraday alrededor de 1857. El caso más antiguo de utilización de estas resonancias data de la época romana donde los fabricantes de vidrio añadían virutas de oro y plata a su mezcla para conseguir efectos ópticos interesantes, sin saber, por supuesto, la causa de los mismos. No fué hasta 1908, que Gustav Mie resolviera las ecuaciones de Maxwell de la forma que describimos en el capítulo 1 y nos dotara de las herramientas teóricas para entender la física de este complejo problema.

Los plasmones superficiales localizados se definen desde el punto de vista físico como el confinamiento de un plasmón superficial en una superficie cerrada, como puede ser una nanopartícula, del orden o menor que la longitud de onda de la radiación incidente. Cuando una haz de luz ilumina una nanopartícula en las condiciones anteriores, el campo eléctrico oscilante incita a los electrones de conducción del metal a moverse de forma coherente, de tal manera que cuando la nube de electrones se desplaza de su situación de equilibrio, una fuerza, de naturaleza electrostática, lo fuerza a volver a dicha posición, estableciéndose un movimiento oscilatorio. De una forma conceptual podríamos ver este tipo de

plasmones como las ondas que se generan en el lago anterior siendo este lago ahora muy pequeño. Todo esto está esquematizado en la [Figura 3.3](#).



**Figura 3.3.** Esquema de un plasmón superficial localizado producido en una nanopartícula metálica en presencia de radiación. Obtenido de [25].

La descripción matemática del plasmón localizado se da en términos del campo eléctrico en el interior y en el exterior de la nanopartícula. Una demostración más detallada de su obtención se da en el apéndice D.

$$\vec{E}_1 = E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (3.9)$$

$$\vec{E}_2 = E_0 (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (3.10)$$

donde  $\vec{n}_\theta$  y  $\vec{n}_r$  son los vectores de la base local de coordenadas esféricas. Así mismo,  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$  son las constantes dieléctricas de la nanopartícula y del entorno respectivamente.  $r$  es la distancia a su centro y  $E_0$  es la amplitud de la onda electromagnética incidente.

Un aspecto interesante que se puede extraer de estas ecuaciones es que el campo en el interior de la nanopartícula es homogéneo, algo que a priori sería contradictorio en metales puesto que cuando una onda electromagnética interacciona con un metal, se produce una onda evanescente que, como vimos anteriormente, decae en amplitud en su interior. Sin embargo, el resultado es fruto de una aproximación cuya validez está restringida a partículas cuyo tamaño se reduce al orden o menor de la skin depth para el material en concreto.

### 3.2. EXCITACIÓN DE PLASMONES SUPERFICIALES

Tras haber visto como es una onda de plasmón superficial y localizado, nos vamos a centrar únicamente en el primero, puesto que es la herramienta que utilizaremos para plantear nuestra aplicación. Por tanto, en este punto es interesante preguntarse bajo qué condiciones pueden existir estas ondas electromagnéticas. En otras palabras, qué es lo que tenemos que hacer para conseguir excitar un plasmón superficial. El aspecto más importante que hay que entender para conseguirlo es la relación de dispersión.

### 3.2.1. Relación de dispersión de SPP's.

Para obtener la expresión de esta relación vamos a partir de la forma funcional de la onda, en concreto las ecuaciones (3.3)-(3.8). Para poder hablar de vector de ondas y de sus componentes realizamos el cambio  $k_i = -ik_{z_i}$ . De esta forma recuperamos la expresión de una onda plana en la que una de las componentes es compleja (onda evanescente). Si además tenemos en cuenta las condiciones de contorno expuestas en el apéndice B, obtenemos que:

$$k_{x1} = k_{x2} = k_x = \beta \quad (3.11)$$

Una vez obtenida la continuidad de la componente de  $k$  en la dirección de propagación del plasmón, tomamos la ley de Faraday, de forma que aplicada a ambos medios:

$$k_{z1} H_{y1} = \frac{\omega}{c} \epsilon_1 E_{x1} \quad (3.12)$$

$$k_{z2} H_{y2} = \frac{\omega}{c} \epsilon_2 E_{x2} \quad (3.13)$$

Combinando estas ecuaciones, una vez mas, con las condiciones de contorno, resulta:

$$\frac{k_{z1}}{\epsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\epsilon_2} = 0 \quad (3.14)$$

Para expresar las componentes verticales de  $k$  en cada medio en función de  $k_x$ , consideramos:

$$|k_i|^2 = \epsilon_i \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 = k_x^2 + k_{z_i}^2 \quad (3.15)$$

donde  $i=1,2$  indica el medio considerado. Finalmente resolviendo el sistema de ecuaciones (3.14) y (3.15), obtenemos la relación de dispersión de la onda de plasmón superficial junto con la expresión de la componente vertical del vector de ondas en cada medio.

$$\beta = k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (3.16)$$

$$k_{z_i} = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_i}{\sqrt{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (3.17)$$

Por otro lado, como vimos en las secciones anteriores, la constante dieléctrica de un metal es compleja, por lo que  $k_x$ , también. Si consideramos  $\epsilon_1 = \epsilon'_1 + i\epsilon''_1$ , la relación de dispersión se expresa:

---


$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} + i \frac{\omega}{c} \sqrt{\left( \frac{\epsilon'_1 \epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2} \right)^3 \frac{\epsilon''_1}{2\epsilon_1'^2}} \quad (3.18)$$

A la vista de estas ecuaciones, podemos obtener las condiciones de existencia de un plasmón. Como la onda tiene que estar confinada en la superficie,  $k_{z_i}$  debe ser complejo puro, por lo que se deben de cumplir las condiciones:

$$\epsilon'_1 + \epsilon_2 < 0 \quad (3.19)$$

$$\epsilon'_1 \epsilon_2 < 0 \quad (3.20)$$

Esta es la razón por la que hablamos siempre de interfaz dieléctrico-metal. Como conclusión adicional, tenemos que el plasmón se atenúa al viajar transmitiéndole energía en forma de calor al metal. Este hecho unido a la naturaleza del campo en la dirección vertical, nos permite definir dos variables que pueden utilizarse para caracterizar el plasmón. La distancia de penetración y la distancia de propagación.

- a) Distancia de penetración (efecto skin):** Para definir la distancia de penetración, simplemente nos fijamos en las expresiones para las componentes del campo, ecuaciones (3.3)-(3.8). Tomamos este parámetro como la distancia para la cual el campo decae en un factor  $\frac{1}{e}$ :

$$d_{p_i} = \frac{1}{k_{z_i}} \quad (3.21)$$

con  $i=1,2$ . Expresándolo en función de las constantes dieléctricas:

$$d_{p_1} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon_1'^2}} \quad (3.22)$$

$$d_{p_2} = \frac{\lambda}{2\pi} \sqrt{\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2'^2}} \quad (3.23)$$

- b) Distancia de propagación:** Dada la forma funcional del plasmón, tenemos que la intensidad decae conforme a  $e^{-2k''_x x}$ , de forma que al igual que antes, definimos la distancia de propagación, como la longitud para la cual la intensidad decae un factor  $\frac{1}{e}$ :

$$L_p = \frac{1}{2k''_x} \quad (3.24)$$

---

La importancia de estos parámetros se hace patente al estudiar una red como sistema sensor. Por ejemplo, en este trabajo, hemos comprobado que la profundidad de penetración del campo evanescente del plasmón en el dieléctrico es un parámetro crítico para discernir la cantidad mínima de muestra que debemos depositar encima de la red para obtener la mayor sensibilidad. Por tanto, el conocimiento de estos parámetros es fundamental.

### 3.2.2. Sistemas acopladores para la generación de plasmones superficiales

Los plasmones pueden ser excitados por medio de electrones, fonones y fotones. Nosotros estamos interesados en el último caso, sin embargo, la forma funcional de los plasmones mostrada en las secciones anteriores, hace que no sea posible de manera directa. Desde el punto de vista físico, esto se debe al hecho de que el fotón no tiene momento suficiente como para excitar una onda de plasmón superficial. Esta imposibilidad se materializa a través de la conservación del momento y a través de la relación de dispersión expresada en la ecuación (3.18), como sigue a continuación:

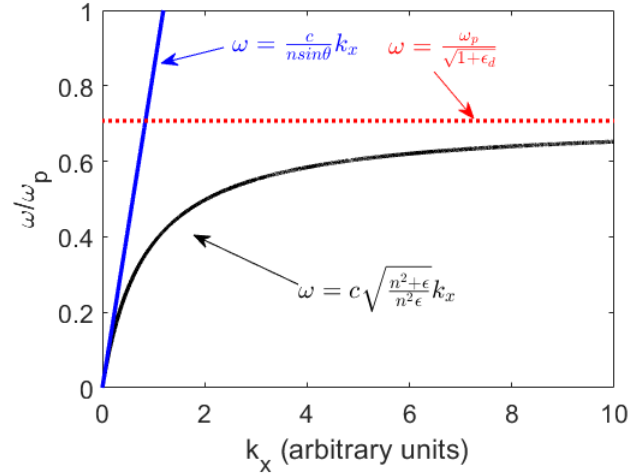
Si consideramos un fotón viajando por un medio dieléctrico **semi-infinito** e incidiendo con un ángulo  $\theta$  respecto de la normal. En estas condiciones, para que el plasmón se genere, deberá satisfacerse la conservación del momento, la cual se condensa en la siguiente expresión:

$$\frac{\omega}{c}\sqrt{\epsilon_2}\sin(\theta) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\epsilon'_1\epsilon_2}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} \quad (3.25)$$

donde  $\epsilon_2$  es la constante dieléctrica del dieléctrico,  $\omega$  la frecuencia del fotón,  $c$  la velocidad de la luz en el vacío y  $\epsilon'_1$  la parte real de la constante dieléctrica del metal. Si despejamos el término influyente de la trayectoria, tenemos:

$$\sin(\theta) = \sqrt{\frac{\epsilon'_1}{\epsilon'_1 + \epsilon_2}} = \sqrt{\frac{|\epsilon'_1|}{|\epsilon'_1 + \epsilon_2|}} \quad (3.26)$$

Manipulando las condiciones de existencia del plasmón llegamos a que:  $\epsilon'_1 < \epsilon'_1 + \epsilon_2 < 0 \Rightarrow |\epsilon'_1| > |\epsilon'_1 + \epsilon_2| \Rightarrow \frac{|\epsilon'_1|}{|\epsilon'_1 + \epsilon_2|} > 1 \Rightarrow \sin(\theta) > 1$ , lo cual es absurdo. Esta condición se traduce en que la representación de la relación de dispersión del plasmón cae siempre a la derecha de la línea de luz **independientemente del ángulo de incidencia del haz**. Representando la relación de dispersión obtenemos la [Figura 3.4](#).



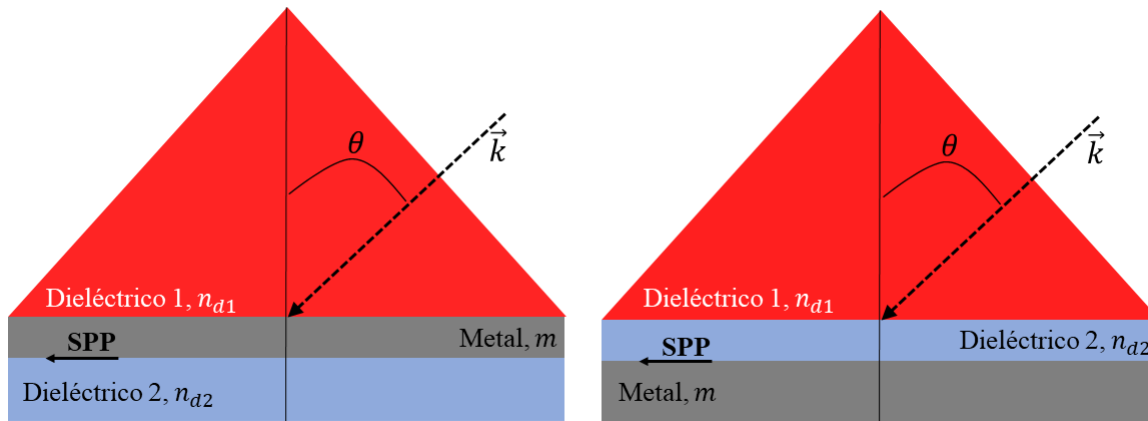
**Figura 3.4.** Representación general de la forma funcional de la relación de dispersión para un plasmón superficial en la interfase dieléctrico-metal. La curva azul representa la relación de dispersión de un fotón en un dieléctrico ideal, la negra, la relación de dispersión del plasmón y la línea punteada roja, representa el valor de la curva del plasmón para la cual su pendiente puntual es cero.

De la [Figura 3.4](#) se desprende que la relación de dispersión del plasmón, no puede cortar a la relación de dispersión del fotón en el dieléctrico, por lo que nunca se podrá satisfacer la conservación del momento. Sin embargo, desde el punto de vista físico, cuando el fotón alcanza, desde el dieléctrico, la interfase dieléctrico-metal, se produce una interacción independientemente de las condiciones, es decir, la onda llega a la interfase e interacciona ahí con los electrones haciéndolos oscilar, sólo que como no se satisface la conservación del momento, esa excitación es de carácter **no radiativo**. Por esta razón, para el caso de una interfase dieléctrico-metal que separa dos medios semi-infinitos, no es posible la excitación de ondas de plasmón superficial, puesto que son de **carácter radiativo**.

Por otro lado, si entendemos la curva de dispersión de los plasmones desde el punto de vista de la velocidad de propagación, tenemos que pueden existir plasmones propagantes en un amplio rango de frecuencias y que su velocidad decrece a medida que aumenta la proyección horizontal del vector de ondas. Si suponemos, a modo de aproximación inicial, que el metal se comporta según el modelo de Drude, entonces tenemos que este decrecimiento tiene un comportamiento asintótico, cuyo límite es una función de la frecuencia de plasma, por lo que podemos deducir que existe un rango de valores (correspondientes a  $k_x$  grandes) en los cuales la velocidad de propagación de los plasmones será muy pequeña. Otro aspecto interesante es el hecho de que la curva de los plasmones jamás alcanza el valor de la frecuencia de plasma, por lo que, dentro del rango de frecuencias necesarias para su excitación, el metal se comportará, en términos generales, como un espejo, lo que justifica que el estudio se haya hecho en **reflexión**.

Todo ello impone un límite de frecuencias en las cuales el plasmón tiene una velocidad considerable y pone de manifiesto la necesidad de añadir momento al fotón con el fin de inducir una excitación radiativa. Esto se consigue con acopladores y en este trabajo hablaremos de dos tipos, las redes de difracción y el acoplador por reflexión total atenuada, en sus dos configuraciones más representativas, la de Otto y la de Kretschmann-Raether.

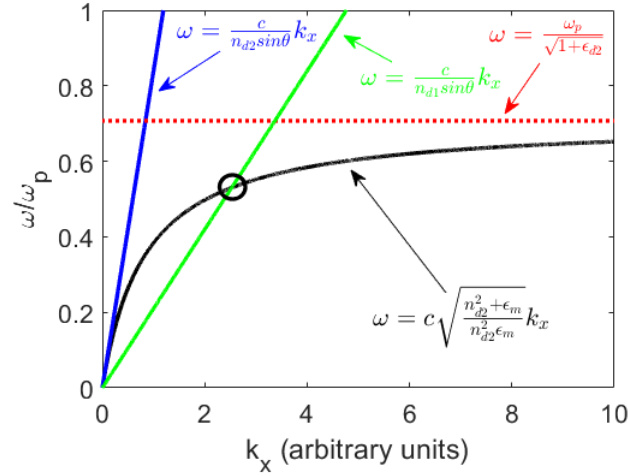
### Acoplador ATR (Attenuated total reflection coupler)



**Figura 3.5.** Esquema gráfico de un acoplador ATR. A la izquierda la configuración de **Kretschmann-Raether** y a la derecha la de **Otto**. Así mismo,  $n_{d1}$  y  $n_{d2}$  son los índices de refracción de los dos dieléctricos, satisfaciendo la relación  $n_{d1} > n_{d2}$ .  $m$  es el índice de refracción del metal,  $\theta$  el ángulo de incidencia y  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente.

Como puede verse en la [Figura 3.5](#), el acoplador ATR consta de tres medios, dos dieléctricos y un metal. Su funcionamiento se basa en la generación de una onda evanescente en el segundo medio, que a su vez excita la onda de plasmón superficial en la segunda interfase. En el caso del acoplador Kretschmann-Raether, la onda evanescente se produce simplemente debido a la reflexión del haz de luz en la lámina de metal, propagándose a través de ella.

Para posibilitar esta propagación debe tener un espesor menor que la skin depth (ver ecuación (2.35)). En la configuración de Otto, sin embargo, la onda evanescente se produce incidiendo con un ángulo mayor al ángulo límite, lo que hace necesario que pueda producirse reflexión total interna en la interfase dieléctrico-dieléctrico. Para entender todo esto desde el punto de vista gráfico, recurrimos a la [Figura 3.6](#).



**Figura 3.6.** Relación de dispersión del plasmón en la segunda interfaz (dieléctrico-metal). La curva azul representa la relación de dispersión de un fotón en el segundo dieléctrico, la negra, la relación de dispersión del plasmón y la línea punteada roja, representa el valor de la curva del plasmón para la cual su pendiente puntual es cero. Así mismo, la curva verde representa la línea de luz en el primer dieléctrico, mientras que el punto rodeado se corresponde con la condición de conservación del momento.

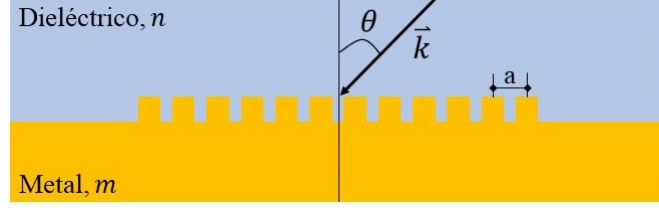
Atendiendo a la [Figura 3.6](#), si únicamente consideráramos la segunda interfaz (segundo dieléctrico-metal), las relaciones de dispersión de plasmones y fotones no se cortan en ningún punto, salvo en el cero, por lo que no se cumple la conservación del momento y no hay una transición radiativa. Sin embargo, al añadir otro dieléctrico de índice mayor, las pendientes de las relaciones de dispersión se desacoplan. Mientras la relación de dispersión de los plasmones queda fija para la interfaz segundo dieléctrico-metal, la relación de dispersión de los fotones se corresponde con la del primer medio, por lo que su pendiente es menor.

En definitiva, lo que se consigue con el acoplador ATR, es desacoplar las relaciones de dispersión de fotones y plasmones, para que sus pendientes puntuales puedan variar de forma independiente, favoreciendo la intersección, o lo que es lo mismo, permitiendo que se satisfaga la conservación del momento. Este punto de intersección viene descrito matemáticamente por la ecuación (3.27) y demuestra, además, el hecho de que no es posible generar un plasmón superficial en incidencia normal.

$$k_0 n_{d1} \sin(\theta) = k_0 \sqrt{\frac{n_{d2}^2 \epsilon_m}{n_{d2}^2 + \epsilon_m}} \quad (3.27)$$

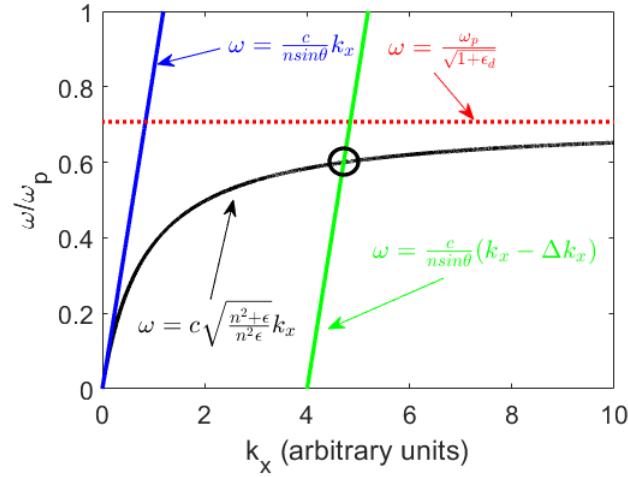


### Acoplador de red (grating coupler)



**Figura 3.7.** Esquema gráfico de un acoplador de red.  $n$  y  $m$  son los índices de refracción del dieléctrico y del metal respectivamente. Así mismo,  $a$  es el periodo de la red,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $\lambda$  la longitud de onda de los fotones incidentes.

Fijándonos en la [Figura 3.7](#), el acoplador de red consiste en dos medios uno metálico y otro dieléctrico, que además tiene un elemento periódico en la interfase. Su funcionamiento se basa en la interacción entre cada uno de estos elementos o celdas unidad. De esta manera, desde el punto de vista físico, cuando la radiación incidente alcanza la red, interacciona con los electrones libres de cada una de las celdas unidad. Si la red posee las características adecuadas, entonces, las celdas unidad interaccionan entre sí, provocando un efecto constructivo, de tal manera que el momento de la onda incidente se ve amplificado. Para entender esto desde el punto de vista gráfico, recurrimos otra vez a la relación de dispersión.



**Figura 3.8.** Relaciones de dispersión del plasmón (en negro), la de los fotones en el dieléctrico sin red (en azul) y la de los fotones en el dieléctrico con la red (en verde). Así mismo, la línea roja punteada muestra el valor al que la curva de la relación de dispersión tiene pendiente cero. El punto rodeado se corresponde con la conservación del momento.

---

Como puede verse en la [Figura 3.8](#) cuando añadimos la red a la interfase, se añade momento al fotón, lo que se traduce en un desplazamiento a lo largo del eje  $k_x$  de la relación de dispersión de los fotones. En estas condiciones se favorece la existencia de intersección entre ésta y la relación de dispersión del plasmón, de manera que se satisfaga la conservación del momento. La descripción matemática de la conservación se muestra en la ecuación (3.28).

$$k_0 n \sin \theta + \nu \frac{2\pi}{a} = k_0 \sqrt{\frac{n^2 \epsilon}{n^2 + \epsilon}} \quad (3.28)$$

donde  $\nu$  es el orden de difracción y  $a$  el periodo de la red.

### 3.3. SENSORES BASADOS EN SISTEMAS PLASMÓNICOS

En la sección anterior, hemos visto los acopladores más usuales para la generación de plasmones superficiales. En esta vamos a ver como estos dispositivos pueden funcionar como elemento sensor. Un sensor es todo aquello (red, coloide, etc...) que presenta una sensibilidad a alguna magnitud del medio que lo rodea, de forma que si esta magnitud cambia, también lo hace la propiedad del sensor. En general, los acopladores conforman la primera etapa del dispositivo sensor, la cabeza transductora. Sin embargo, hay muchas más encargadas del tratamiento y acondicionamiento de señal, de las cuales no nos vamos a preocupar.

En nuestro trabajo nos centramos en sistemas plasmónicos donde los acopladores de red están presentes. Exploraremos la sensibilidad de estos dispositivos referida al cambio en la longitud de onda de la radiación reflejada frente a los cambios del índice de refracción del medio que rodea el dispositivo sensor.

#### 3.3.1. Sensibilidad de un acoplador de red

Para obtener la sensibilidad de este acoplador, vamos a partir de la ecuación (3.28). Si consideramos ahora el alto contraste de índices en la interfaz dieléctrico-metal, tenemos que  $\epsilon < 0$  y  $|\epsilon| \gg n^2$ , por lo que podemos definir el contraste como:

$$\delta = \frac{n^2}{|\epsilon|} \ll 1 \quad (3.29)$$

Si tenemos en cuenta la conservación del momento y operamos dentro de la raíz para ponerlo en función del contraste tenemos que:

$$n \sin \theta + |\nu| \frac{\lambda}{a} = n \sqrt{\frac{1}{1 - \delta}} \quad (3.30)$$

Por tanto si consideramos únicamente la raíz y desarrollamos en serie de Taylor:

---


$$f(\delta) = \sqrt{\frac{1}{1-\delta}} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{f^{(i)}(\delta_0)}{i!} (\delta - \delta_0)^i \quad (3.31)$$

Por lo que, en torno al 0:

$$f(0) \approx 1 + \frac{1}{2}\delta + \frac{3}{8}\delta^2 + \frac{5}{16}\delta^3 \dots \quad (3.32)$$

Truncando a partir del término cuadrático e introduciéndolo en la ecuación (3.30), tenemos:

$$n \sin \theta + |\nu| \frac{\lambda}{a} \approx n \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{n^2}{|\epsilon|} \right) \quad (3.33)$$

Derivando esta ecuación y suponiendo  $\epsilon(\lambda) \approx Cte$ , tenemos una expresión sencilla para la sensibilidad del sensor basado en red de difracción.

$$\frac{d\lambda}{dn} \approx \frac{a}{|\nu|} \left( 1 - \sin \theta + \frac{3}{2} \frac{n^2}{|\epsilon|} \right) \quad (3.34)$$

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

Como hemos dicho anteriormente, el objetivo principal de este trabajo es diseñar un dispositivo basado en la excitación de plasmones superficiales mediante redes nanoestructuradas, que sea capaz de monitorizar el índice de refracción del entorno de la manera más precisa posible a partir de la medida de la reflectividad. Además, queremos explorar la posibilidad de detectar diferentes compuestos en el entorno del sensor de forma simultánea. Eso es posible diseñando el dispositivo para que presente diferentes respuestas al iluminarlo con diferentes longitudes de onda.

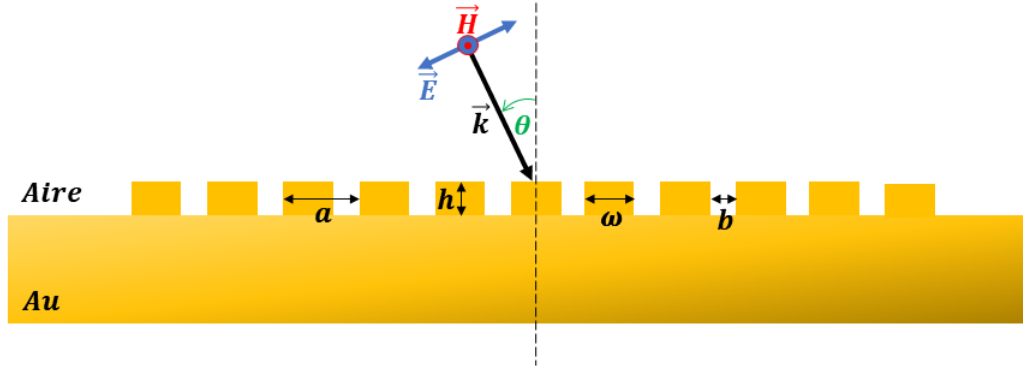
En este capítulo mostraremos los resultados obtenidos con los que hemos alcanzado los objetivos mencionados anteriormente. En primer lugar, analizamos la influencia que tiene el factor de forma de la celda unidad que conforma la red nanoestructurada sobre el comportamiento de los plasmones. Veremos también cómo optimizando el factor de forma podemos controlar el sentido de propagación de estos.

Por otro lado, simularemos la sensibilidad del sistema de red para conocer cómo cambia la longitud de onda de excitación del plasmón cuando se producen variaciones muy pequeñas en el índice de refracción del entorno dieléctrico que lo baña, suponiendo que dicho entorno es similar al agua. Tras esto, analizaremos si el espesor de la capa de dieléctrico que está en contacto con nuestro sensor tiene o no influencia sobre su comportamiento, de manera que partiendo de los resultados anteriores determinaremos las condiciones para las cuales obtendremos sensibilidad máxima. Además, mostraremos el comportamiento de un sistema formado por dos redes nanoestructuradas y veremos si son o no independientes y en que condiciones podemos maximizar la sensibilidad del sensor. Finalmente, estudiaremos el comportamiento térmico de las celdas unidad que conforman la red nanoestructurada calculando las pérdidas resistivas para reducir el calentamiento del sistema sustituyendo el oro por germanio.

Para realizar el estudio, hemos obtenido un modelo fruto de la aproximación para grandes longitudes de onda en la conservación del momento. Hemos utilizado los resultados de este modelo para iniciar el análisis de nuestro sistema con el software comercial Lumerical FDTD. Con él hemos construido los modelos que se mostrarán posteriormente para su simulación, permitiéndonos estudiar un amplio número de variables en MatLab, tales como el periodo, el índice de refracción o la longitud de onda.

Cabe destacar, además, que el tiempo de simulación para obtener estos resultados varía desde minutos a decenas de horas, dependiendo de la cantidad de variables estudiadas y del caso en cuestión.

#### 4.1. GENERACIÓN DE SPP'S MEDIANTE REDES DE DIFRACCIÓN DE PERIODO ARBITRARIO

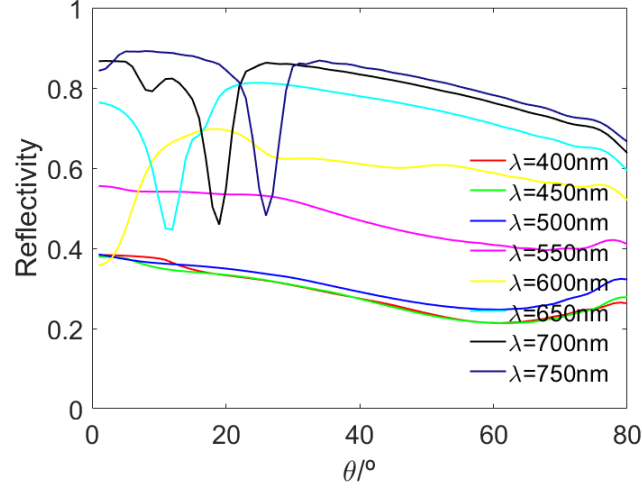


**Figura 4.1.** Esquema de la red nanoestructurada estudiada. Las variables con las que se define son el periodo  $a$ , la longitud de la celda unidad  $\omega$ , la distancia entre celdas  $b$  y la altura de la celda  $h$ . Así mismo, las características de la radiación electromagnética incidente vienen determinadas por el ángulo de incidencia  $\theta$  y la longitud de onda  $\lambda$ . Los vectores  $\vec{H}$ ,  $\vec{E}$  y  $\vec{k}$  son los campos magnético y eléctrico y el vector de ondas respectivamente.

En un trabajo previo (TFG) se llevó a cabo la optimización del sistema nano-estructurado que se muestra en la [Figura 4.1](#) de manera que pudiéramos generar plasmones en las mejores condiciones. Sin embargo, en base a la búsqueda bibliográfica ([2] [40]) se asumió que el periodo era el doble que la longitud de la celda unidad ( $a = 2\omega$ ). Con esta ligadura se realizó una optimización teniendo en cuenta todas las variables de la red, es decir, periodo  $a$ , altura de celda  $h$  y las condiciones de incidencia, ángulo  $\theta$  y longitud de onda  $\lambda$ . Una pequeña muestra de los resultados se puede ver en la [Figura 4.2](#). En ella se pueden apreciar algunos patrones que fueron explicados en el trabajo previo en base a los factores de Fresnel y a la conservación del momento. Si nos fijamos en los mínimos que aparecen como consecuencia de la generación de plasmones, nos damos cuenta de que a medida que la longitud de onda crece, el ángulo óptimo también lo hace. Esto es debido a que a medida que la longitud de onda crece, la magnitud del vector de ondas de la luz se hace más pequeño, por lo que para garantizar que la red recibe la cantidad de momento necesaria, es obligado aumentar la proyección de dicho vector en la dirección en la que generamos el plasmón. Esto se consigue aumentando el ángulo de incidencia.

Además, puede verse que la reflectividad en general aumenta a medida que la longitud de onda aumenta. Esto como hemos dicho ya, se explica en base a los factores de Fresnel para el caso del oro. Además de analizarse la influencia del ángulo, también se analizó la influencia del periodo y la influencia del espesor del sustrato de oro, llegando a la conclusión de que para favorecer la generación

de plasmones en la interfaz correspondiente a la red (interfaz de interés) es conveniente garantizar un espesor de sustrato como poco mayor que la skin depth de la radiación en el mismo. Sin embargo, se planteó como trabajo futuro el análisis exhaustivo del factor de forma de la red.

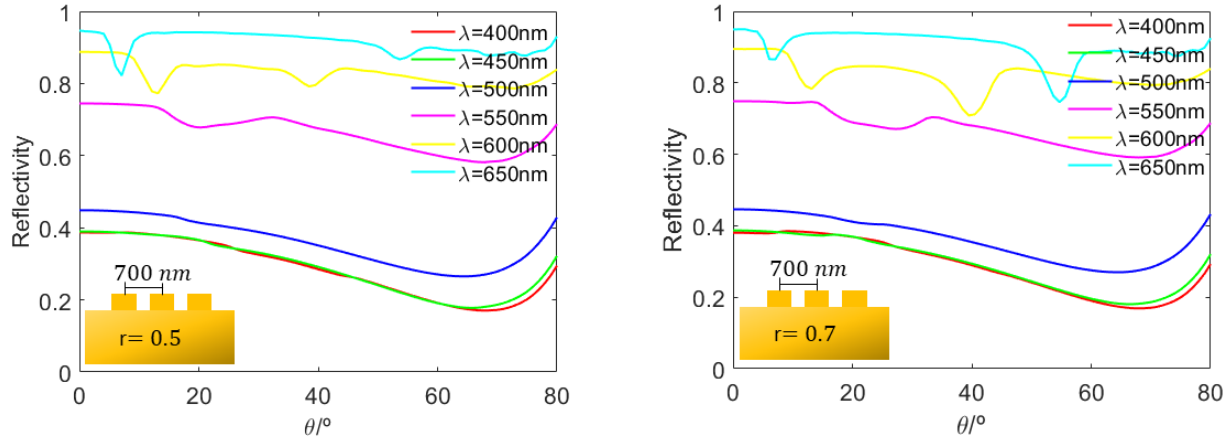


**Figura 4.2.** Reflectividad en función del ángulo de incidencia  $\theta$  para un conjunto de longitudes de onda entre 400 y 750 nm con pasos de 50 nm. Estos resultados se corresponden con una red de periodo  $a = 500$  nm.

Para realizar este análisis, eliminamos la restricción sobre el periodo, por lo que tenemos una nueva variable más: el factor de forma de la celda unidad, que definimos como  $r = \omega/a$ . A partir de los datos obtenidos en el TFG hemos realizado un estudio de la influencia de este factor de forma de la celda unidad en el contexto de la red, entendido como el último paso en nuestro proceso sistemático de optimización.

Dado el proceso que hemos seguido, esta nueva variable está acotada ( $r \in (0, 1)$ ), lo que facilita su estudio. Sin embargo, se han analizado todos los casos suponiendo pasos de décimas, lo que multiplica por diez la cantidad de casos analizados con respecto de lo presentado en el TFG. En este trabajo se muestran algunos de los resultados más representativos con el fin de entender lo que ocurre y para extraer las consecuencias más interesantes. Así, se han analizado todos los casos que satisfacen las siguientes condiciones:

- Periodo:  $a \in [100, 1500]$  nm, con  $\Delta a = 100$  nm
- Longitud de onda:  $\lambda \in [400, 2000]$  nm con  $\Delta \lambda = 50$  nm
- Ángulo:  $\theta \in [0, 90]^\circ$  con  $\Delta \theta = 1^\circ$
- Factor de forma:  $r \in (0, 1)$  con  $\Delta r = 0,1$

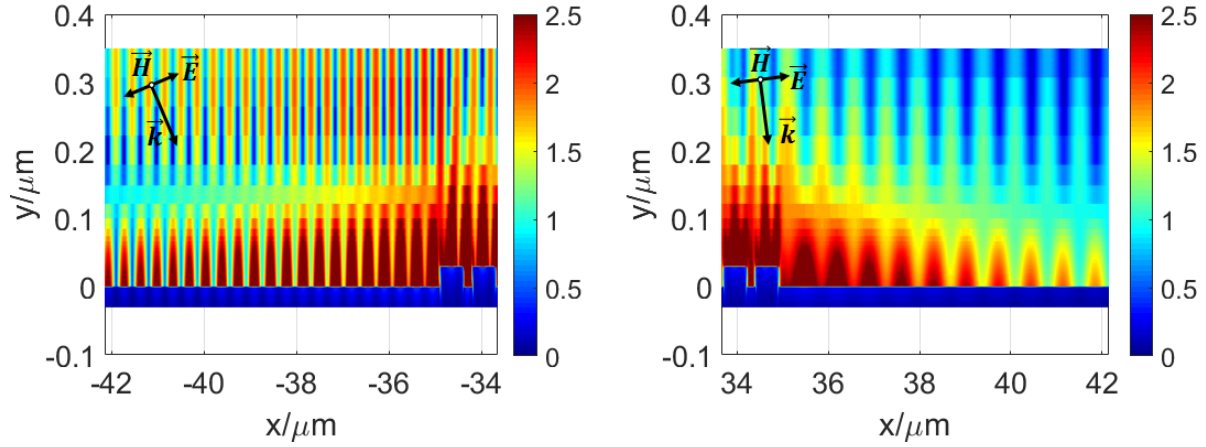


**Figura 4.3.** Reflectividad en función del ángulo de incidencia  $\theta$  para varias longitudes de onda en el caso de una red de oro en aire de periodo  $a = 700$  nm. A la izquierda se muestra el caso en el que  $r = 0,5$  y a la derecha  $r = 0,7$ .

En la [Figura 4.3](#) se muestra la reflectividad en función del ángulo de incidencia para varias longitudes de onda en el caso de un red de 700 nm de periodo. A la izquierda podemos ver el resultado obtenido según los parámetros del TFG y a la derecha, los resultados que se obtienen tras realizar el último paso en la optimización. En ambos casos se ve claramente como la reflectividad es en general mayor a medida que la longitud de onda aumenta. Esto se debe simplemente a la dependencia de la reflexión en el oro con la longitud de onda, que viene determinada por los factores de Fresnel. Por esta misma razón, se produce un mínimo de reflectividad en todos los casos para un ángulo cercano a  $70^\circ$  que se conoce como ángulo pseudo-Brewster.

El aspecto que, en ambos casos demuestra la generación de plasmones, es el mínimo local de reflectividad. En las dos configuraciones aparecen dos mínimos locales correspondientes a dos plasmones de tal manera que a medida que la longitud de onda aumenta, se separan. Así, para  $\lambda = 550$  nm, están tan cerca que se solapan. En la [Figura 4.4](#) podemos ver el mapa de campo cercano correspondiente a la excitación de plasmones en las condiciones impuestas por cada uno de los mínimos antes mencionados.

Puede verse claramente como cada plasmón tiene una longitud de onda distinta y aparentemente, también una longitud de propagación distinta. Sin embargo, lo más llamativo es que cada uno se produce en un sentido distinto. El primero viaja hacia la derecha y el segundo viaja hacia la izquierda. Los mapas de campo cercano se han tomado en los extremos de la red debido a que es tan amplia en comparación a su altura que no hubiera podido apreciarse de otra manera. Para explicar la existencia simultánea de estos plasmones, así como el desplazamiento relativo debido al cambio en la longitud de onda, debemos recurrir a la conservación del momento y tener en cuenta que en este contexto, el principio de conservación del momento se traduce en un **sistema de ecuaciones vectoriales**.



**Figura 4.4.** Mapas de campo cercano correspondientes a la excitación de plasmones superficiales. A la izquierda se muestra el plasmón excitado en las condiciones del segundo mínimo ( $\theta \approx 40^\circ$ ) y a la derecha la del primero ( $\theta \approx 13^\circ$ ).

Si introducimos la condición de que los plasmones tengan sentidos opuestos, entonces podemos expresar la condición general (3.28) en términos de un sistema de ecuaciones escalares no lineales:

$$k_0 \sin(\theta_1) + \nu_1 \frac{2\pi}{\lambda} = k_{spp1} \quad (4.1)$$

$$k_0 \sin(\theta_2) + \nu_2 \frac{2\pi}{\lambda} = -k_{spp2} \quad (4.2)$$

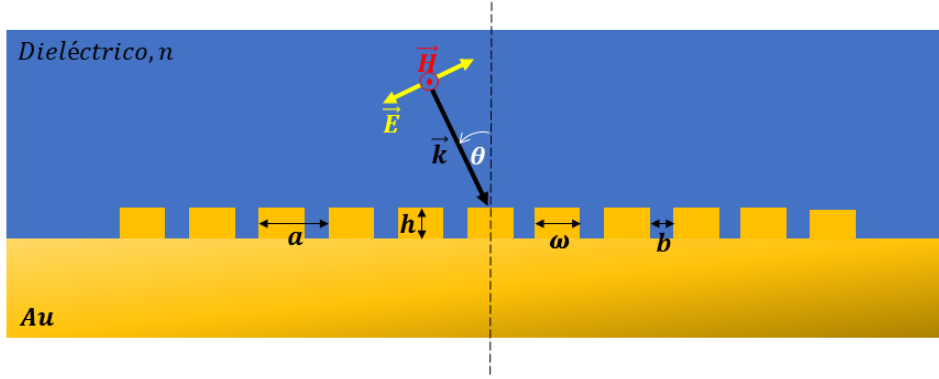
donde  $k_0$  es el módulo del vector de ondas de la radiación incidente,  $\theta$  el ángulo de incidencia,  $\nu$  el orden de difracción y  $k_{spp}$  el módulo del vector de ondas del plasmón. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a cada uno de los mínimos que aparecen en la Figura 4.3. De esta manera, los mínimos que usamos de ejemplo corresponden a órdenes de difracción  $\nu_1 = 1$  y  $\nu_2 = -2$ .

Aún así, existe una notable diferencia entre el caso optimizado ( $a \neq 2\omega$ ) y el totalmente simétrico ( $a = 2\omega$ ) y es que, en el segundo caso, el segundo mínimo es menor, lo que se traduce en un plasmón más intenso. Por lo tanto, podemos utilizar el último paso de la optimización para potenciar órdenes de difracción superiores de manera que e.g. podamos tener plasmones en ambos sentidos sin más que cambiar el ángulo de incidencia o la longitud de onda y manteniendo constantes el resto de variables que definen el sistema. También puede utilizarse para atenuar uno de los órdenes superiores en el caso de que aparecieran, si nuestra intención es considerar únicamente un solo plasmón. En definitiva, la optimización de esta nueva variable nos permite obtener de forma sencilla un mayor control sobre la generación de plasmones de cara a la aplicación de la red como sistema sensor.



#### 4.2. ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD EN EL ACOPLADOR DE RED

Una vez realizado el proceso de optimización, el objetivo es ver cómo estas estructuras pueden ser usadas como sensores capaces de percibir cambios muy pequeños en el índice de refracción del entorno. El sistema que hemos considerado se muestra en la [Figura 4.5](#). La mayor diferencia con respecto al caso estudiado anteriormente es que esta vez consideramos que el entorno está constituido por un material dieléctrico distinto del aire. Además, a efectos de la simulación, hemos construido el modelo en Lumerical FDTD de tal manera que, dentro de la región de simulación, sólo existe un único contraste de índices entre el dieléctrico y el metal por lo que solo hay una interfase.

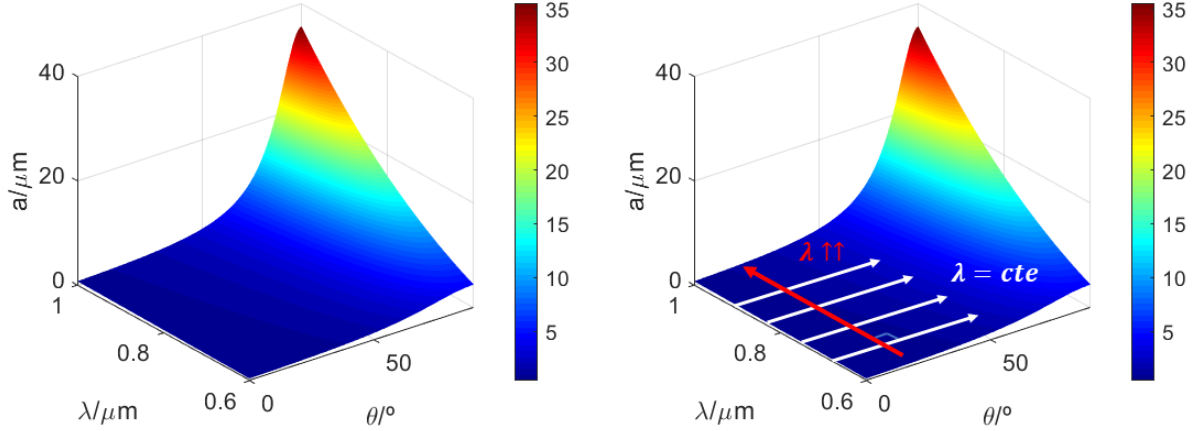


**Figura 4.5.** Esquema de la red nanoestructurada estudiada. Las variables con las que se define son el periodo  $a$ , la longitud de la celda unidad  $\omega$ , la distancia entre celdas  $b$  y la altura de la celda  $h$ . Así mismo, las características de la incidencia vienen determinadas por el ángulo de incidencia  $\theta$ , la longitud de onda  $\lambda$  y el índice del medio  $n$ . Los vectores  $\vec{H}$ ,  $\vec{E}$  y  $\vec{k}$  son los campos magnético y eléctrico y el vector de ondas respectivamente.

El fenómeno concreto que se utiliza para ver los cambios en el índice de refracción es el cambio en la posición espectral del mínimo de reflectividad que viene determinado por la condición de acoplamiento (conservación del momento). Para realizar el estudio en unas condiciones más cercanas a la realidad de un sensor plasmónico, consideraremos que el material que cubre el sistema es un dieléctrico ideal y homogéneo con un índice de refracción en torno al índice de refracción del agua.

Esta información se engloba en la sensibilidad, definida como el cambio en la longitud de onda a la que se genera el plasmón óptimo con respecto al cambio en el índice de refracción del ambiente en el que se encuentra la estructura. Para simular esta sensibilidad, vamos a considerar cambios de milésimas de RIU en el índice.

Como se ha dicho anteriormente, la información relativa al cambio en la longitud de onda como consecuencia de la variación del índice se encuentra en el principio de conservación del momento, por lo que para analizar la sensibilidad de la red vamos a partir del conjunto de puntos que satisfacen dicho principio. Este conjunto se puede ver como una superficie en un ambiente real de tres dimensiones cuyos ejes son el periodo  $a$ , la longitud de onda de la radiación incidente  $\lambda$  y el ángulo de incidencia  $\theta$ . Esto se muestra en la Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Lugar geométrico de los puntos que satisfacen la conservación del momento (3.28). A la izquierda, se muestra el espacio de los puntos de interés para el estudio y a la derecha se muestra el mismo espacio junto con las superficies  $\lambda = \text{constante}$ .

El objetivo principal es buscar las direcciones de maximización de la función sensibilidad dentro del conjunto de soluciones mostrado en la Figura 4.6. Dado que los datos relativos a la constante dieléctrica del oro se extraen de la base de datos de Lumerical, tenemos que calcular la relación de dispersión de los plasmones numéricamente, lo que dificulta el análisis de la conservación del momento por el procedimiento convencional. Para evitar la complejidad del análisis numérico, vamos a buscar las curvas de sensibilidad constante dentro del espacio de soluciones que nos interesan, de tal manera que considerando posteriormente la dirección normal a estas curvas en cada punto, tendremos una dirección de cambio.

Si recordamos la expresión para la sensibilidad (3.34) y consideramos la aproximación más burda, entonces fijando el primer orden de difracción tenemos que:

$$a(1 - \sin\theta) \approx \text{constante} \quad (4.3)$$

Si realizamos la misma aproximación en la conservación del momento, considerando también el primer orden de difracción, entonces tenemos que:

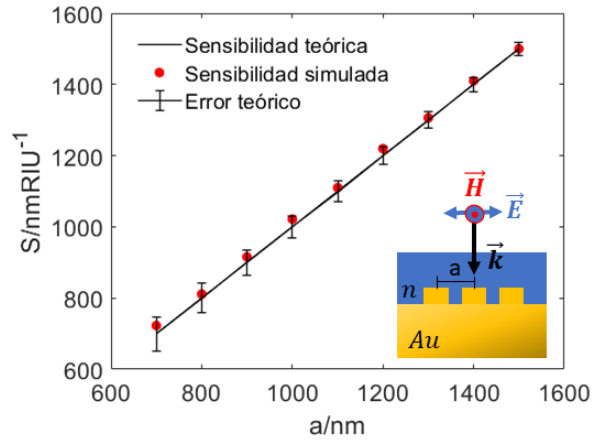
$$a(1 - \sin\theta) \approx \frac{\lambda}{n} \quad (4.4)$$

Por lo que combinando las dos expresiones, tenemos que para cada valor de  $n$ :

$$\frac{d\lambda}{dn} \approx \text{constante} \iff \lambda \approx \text{constante} \quad (4.5)$$

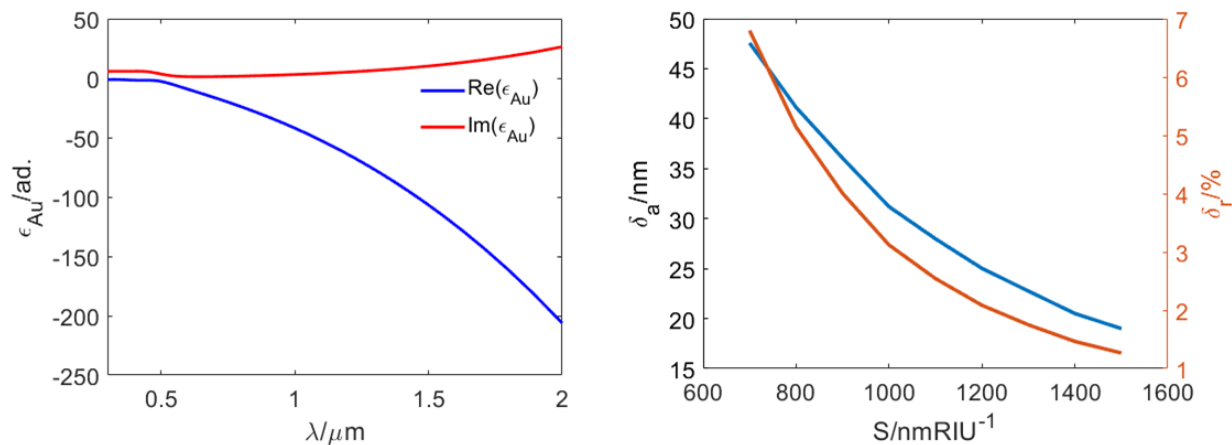
Es decir que a la vista de las expresiones anteriores para encontrar sistemáticamente sensibilidades mayores, tenemos que buscar sistemas cuyas resonancias se encuentren a longitudes de onda mayores, o lo que es lo mismo, estructuras de periodos más grandes. Aún así, el hecho de que las curvas de sensibilidad constante sean, en el espacio de interés, las curvas de longitud de onda constante, implica que existen pares  $(a, \theta)$ , con la misma sensibilidad. Sin embargo, de manera general estamos interesados en que las estructuras sean lo más pequeñas dentro de lo posible, por lo que a la vista de la [Figura 4.6](#), fijamos  $\theta = 0^\circ$ . Además, el hecho de considerar incidencia normal, aumenta la simplicidad del método de iluminación por lo que tendremos sistemas que presentan alta sensibilidad con una incidencia sencilla y lo más compactos posible.

Los casos estudiados abarcan periodos de entre 700 y 1500 nanómetros. En cada caso se han estudiado variaciones de índice de una milésima de RIU en un intervalo  $n \in [1,32, 1,34]$  RIU, es decir que hemos analizado 160 sistemas obteniendo en cada caso el par  $(a, \lambda)$  óptimo para la generación de plasmones, así como las sensibilidades.



**Figura 4.7.** Representación de la curva de sensibilidad teórica (línea negra) junto con los resultados de sensibilidad simulados (puntos rojos). Se muestra también el error teórico estimado en base al desarrollo de Taylor (ecuación (3.34)) y las condiciones de incidencia.

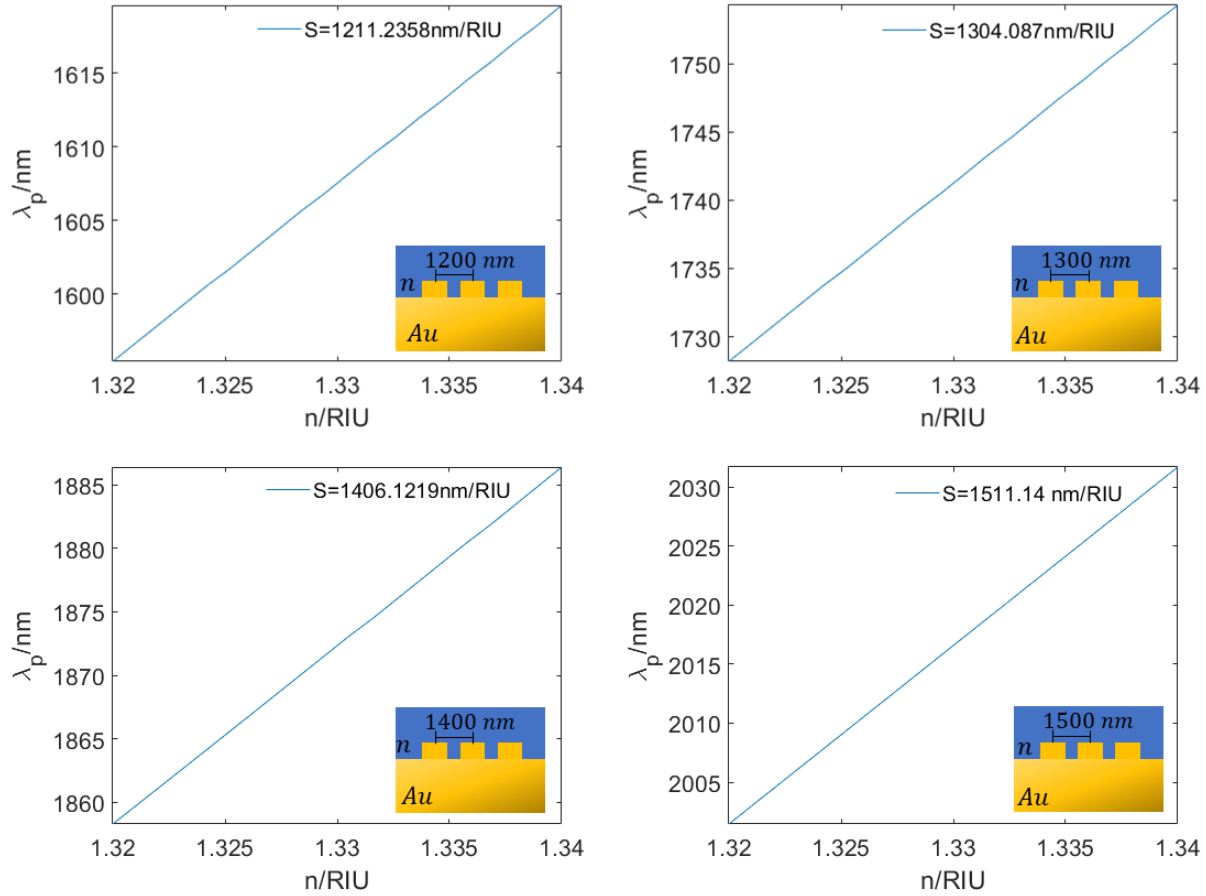
En la [Figura 4.7](#), se muestra la curva teórica de sensibilidad en función del periodo dada por la ecuación (3.34) para el caso de incidencia normal, la cual coincide idealmente con la bisectriz del primer cuadrante en esta representación. En ella podemos ver claramente como los resultados obtenidos de las simulaciones concuerdan con los valores esperados dados por la teoría puesto que encajan con el error estimado. Es importante darse cuenta de que todas las discrepancias que se dan entre los resultados de las simulaciones y los valores teóricos son discrepancias por exceso, lo cual remarca la presencia de un error sistemático. Si recordamos la forma funcional del error  $\delta_r \propto \frac{n^2}{|\epsilon|}$ , vemos que el término es estrictamente positivo, lo que explica la diferencia anterior. Además, para cada valor del índice existe una fuerte dependencia con la constante dieléctrica del metal, que en este caso es oro.



**Figura 4.8.** Representación de la constante dieléctrica del oro, en azul la parte real y en rojo la parte imaginaria (figura de la izquierda). Error teórico asumido en la aproximación, en azul el error absoluto en nanómetros y en naranja el error relativo en tanto por ciento (figura de la derecha).

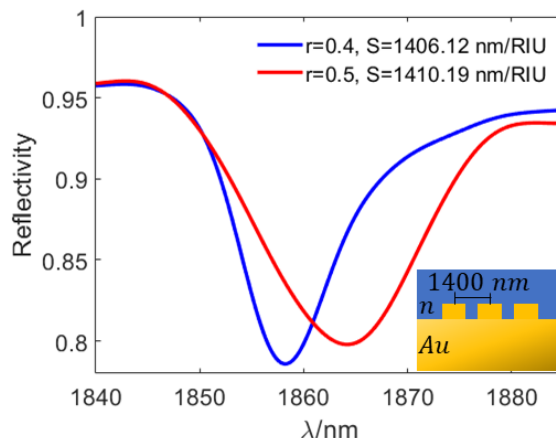
En la [Figura 4.8](#), podemos ver la forma que tiene la constante dieléctrica del oro. A medida que la longitud de onda crece, la parte real se hace cada vez más negativa, mientras que la parte compleja se hace cada vez más positiva. Esto se traduce en que, como la variación en el índice de refracción considerada es pequeña, el error es monótono decreciente con respecto de la longitud de onda, por lo que es decreciente con el periodo, o lo que es lo mismo, con la sensibilidad. Por lo tanto, tenemos que cuanto más sensible es el sistema, más precisa es la aproximación y en consecuencia, mejor funciona el modelo.

Para ilustrar el proceso que hemos llevado a cabo para obtener los valores de sensibilidad, representamos las curvas de sensibilidad para los casos más llamativos, como se puede ver en la [Figura 4.9](#). En primer lugar, se pone de manifiesto la dependencia de la longitud de onda de excitación del plasmón con respecto del periodo. A medida que el periodo aumenta, también aumenta la longitud de onda. Además, podemos ver como la sensibilidad se asemeja mucho al valor del periodo. Es importante destacar que en todos los casos obtenemos una recta como curva de sensibilidad, lo cual garantiza que la sensibilidad es constante en todo el dominio considerado, lo que resulta en un sensor estable.



**Figura 4.9.** Representaciones de la longitud de onda óptima (mínimos de reflectividad) frente al índice de refracción del entorno. Se muestran las curvas de sensibilidad de los casos de mayor sensibilidad obtenidos junto con un esquema de su estructura. Los esquemas se corresponden con estructuras de periodos  $a = 1200, 1300, 1400$  y  $1500 \text{ nm}$ .

Por otro lado, vamos a comprobar si la optimización de la última variable introducida (el factor de forma) tiene influencia sobre la sensibilidad. En la [Figura 4.10](#) podemos ver el mínimo relativo a la generación de un plasmón para una red de periodo  $a = 1400$  nm y para dos factores de forma. El factor de forma  $r = 0,5$  representa el caso sin optimizar, es decir, el caso en el que la red todavía tiene la ligadura mencionada en el apartado anterior, mientras que el caso de  $r = 0,4$  hace referencia a la red ya optimizada.



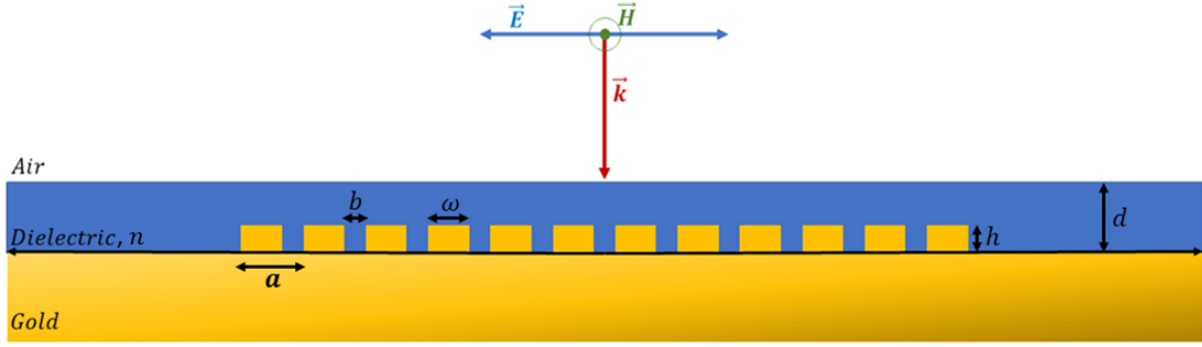
**Figura 4.10.** Representación de la reflectividad frente a la longitud de onda para una estructura de periodo  $a = 1400$  nm. La curva roja muestra el caso de total simetría y la azul el caso de la estructura optimizada.

En la [Figura 4.10](#) podemos ver la clara importancia de este último paso en la optimización. Es importante destacar el hecho de que la longitud de onda de excitación del plasmón después de la optimización es menor que en el caso sin optimizar. Esto es por el hecho de que al tener un factor de forma menor, los electrones en la celda unidad se ven confinados a oscilar en un entrono mas pequeño, lo que se traduce en una excitación a una menor longitud de onda. Sin embargo, el parámetro de interés (sensibilidad) sufre un ligero cambio, aunque si tenemos en cuenta el error teórico, así como la discretización del espectro a la hora de realizar el cálculo en Lumerical, la diferencia es despreciable, por lo que para ambos casos, tenemos una sensibilidad similar.

Finalmente, destacar que aunque el caso más favorable obtenido se corresponde con una sensibilidad de 1500 nm/RIU, en teoría podríamos obtener sensibilidades mucho mayores sin más que aumentar el tamaño de la red y por lo tanto alejándonos aún más del espectro visible hacia el infrarrojo. La razón por la que hemos parado aquí es que para estas longitudes de onda, como vimos antes, las componentes de la constante dieléctrica del oro se hacen muy grandes en módulo, lo que se traduce en que la absorción en el material aumenta. Además, estamos suponiendo que el medio que rodea la estructura tiene unas propiedades ópticas similares a las del agua, en la medida de lo posible, y en esta zona del espectro, el agua tiene importantes bandas de absorción.

### 4.3. INFLUENCIA DE LA CAPA A SENSAR

Anteriormente hemos estudiado la estructura siempre considerando que estaba totalmente inmersa en un material dieléctrico, ya fuera aire u otro, de un índice mayor. Esto es así, ya que en el modelo construido en Lumerical, supusimos que la región de simulación contenía totalmente al dieléctrico, o lo que es lo mismo, dentro de la región de simulación existía sólo un único contraste de índices y por tanto, una sola interfase. Desde el punto de vista teórico y de cara a los cálculos, esto se traduce en que tenemos una interfaz dieléctrico-oro con forma de red que separa dos medios semi-infinitos. Si recordamos la deducción y formulación de la relación de dispersión del plasmón (ecuación (3.18)), podemos ver que parten de la suposición de que el sistema está compuesto, precisamente, por dos medios semi-infinitos.



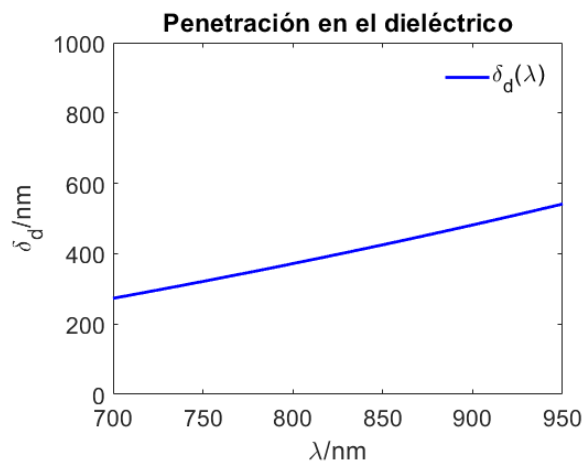
**Figura 4.11.** Esquema de la red nanoestructurada estudiada. Las variables con las que se define son el periodo  $a$ , la longitud de la celda unidad  $\omega$ , la distancia entre celdas  $b$  y la altura de la celda  $h$ . Así mismo, las características de la incidencia vienen determinadas por el ángulo de incidencia  $\theta$ , la longitud de onda  $\lambda$ , el índice del medio  $n$  y el espesor de la capa dieléctrica  $d$ . Los vectores  $\vec{H}$ ,  $\vec{E}$  y  $\vec{k}$  son los campos magnético y eléctrico y el vector de ondas respectivamente.

Sin embargo, en un caso más realista, nuestro sensor funcionaría haciendo pasar un fluido cerca de la interfase o depositando la muestra encima de la red y midiendo por reflexión. Esto implica que, sea como fuere, la capa dieléctrica que baña la red tendría un espesor finito. Entonces, ¿qué pasa si en lugar de tener una interfase dentro de la región de simulación, tenemos dos? En esta sección vamos a suponer que la capa dieléctrica en la cual se encuentra nuestra estructura tiene un tamaño finito y **comparable** a la profundidad de penetración de la rama evanescente del plasmón en el dieléctrico, con el objetivo de ver si afecta al rendimiento del sistema como sensor y si es así, ver qué le ocurre a la sensibilidad. Un esquema simple del modelo utilizado puede verse en la [Figura 4.11](#).

En ella, tenemos la estructura de red que separa un material dieléctrico de índice  $n$  del oro, sobre la cual hacemos llegar una onda plana en incidencia normal. El periodo de la red es de  $a = 700$  nm con  $\omega = 200$  nm,  $b = 500$  nm y  $h = 30$  nm. Es decir, tomaremos un caso ya optimizado en las secciones anteriores, pero con un periodo pequeño, simplemente, para poder reducir el tiempo de simulación

manteniendo la precisión en los cálculos. Sin embargo, esta vez el espesor de la capa dieléctrica definido por  $d$  es del orden de la penetración del campo evanescente del plasmón en el dieléctrico, de tal manera que existe otra interfase que separa este dieléctrico del aire. Para ver su influencia, estudiaremos lo que le ocurre a la sensibilidad para un rango de espesores,  $d \in [0, 500]$  nm, con pasos de 50 nm y para un dominio de índice de refracción similar al considerado en la sección anterior. Es decir, vamos a considerar que  $n \in [1,32, 1,34]$  RIU con pasos de milésimas de RIU, lo que implica analizar un total de 220 variantes del sistema expuesto en la [Figura 4.11](#).

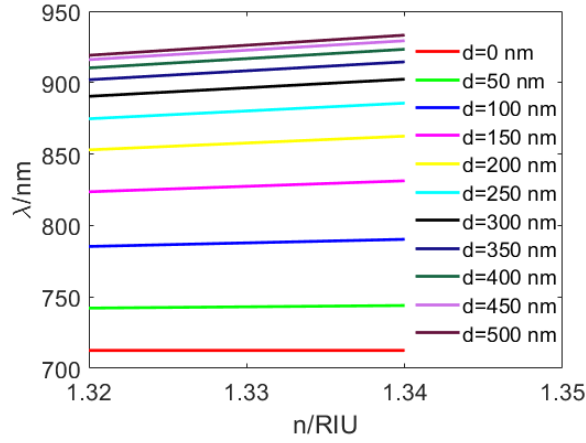
Dado que estamos variando la columna de dieléctrico sobre la red, es conveniente saber la profundidad de penetración de la rama evanescente del plasmón en el dieléctrico. Este valor se puede estimar a partir de la ecuación (3.21). Aún así, tenemos que ser conscientes de que en el contexto en el que nos enmarcamos, la longitud **real** de la rama evanescente por encima de la red va a ser igual o mayor, dado que trabajaremos con espesores menores que esta penetración teórica por lo que parte del campo atravesará la interfaz dieléctrico-aire extendiéndose a través del último medio.



**Figura 4.12.** Representación de la distancia de penetración teórica del campo evanescente del plasmón en el dieléctrico en función de la longitud de onda de excitación.

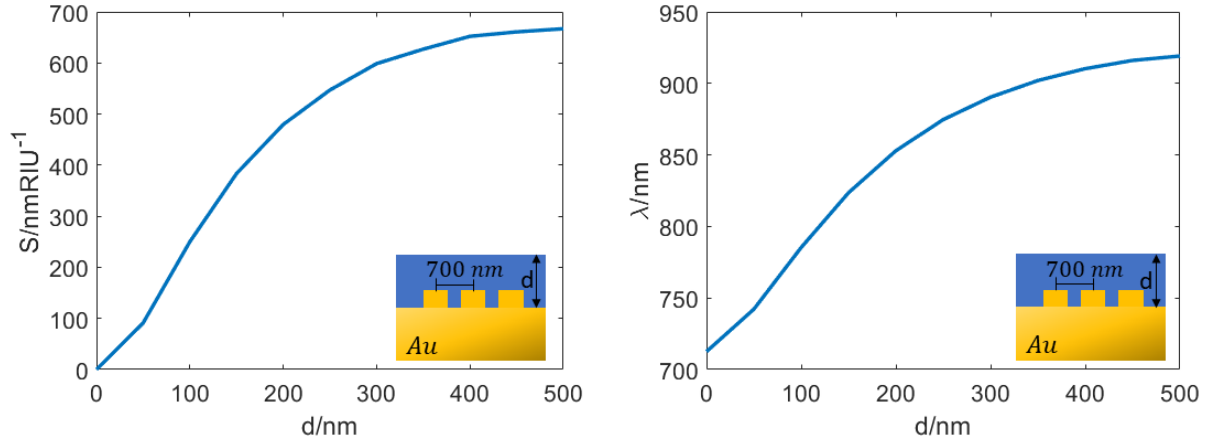
La elección del intervalo de estudio se basa en la [Figura 4.12](#). Si miramos la dependencia de la profundidad de penetración para el campo evanescente del plasmón, vemos que el máximo, dentro del rango de longitudes de onda de excitación posibles en este sistema, se corresponde con una penetración de  $\delta_d \approx 500$  nm. Es decir, que si ponemos un espesor de dieléctrico de  $d = 500$  nm, entonces el dieléctrico cubriría, prácticamente, toda la extensión del campo evanescente del plasmón, por lo que no deberíamos de ver cambios importantes en la sensibilidad. En este sentido, las condiciones son exactamente las mismas que en los casos anteriores ya que a todos los efectos el plasmón “vé” sólo dos medios. Entonces a medida que vayamos reduciendo la capa dieléctrica, el plasmón comenzará a verse afectado por tres medios.





**Figura 4.13.** Representación de las curvas de sensibilidad obtenidas en las simulaciones. Se muestran las curvas para distintos espesores de capa dieléctrica  $d$ .

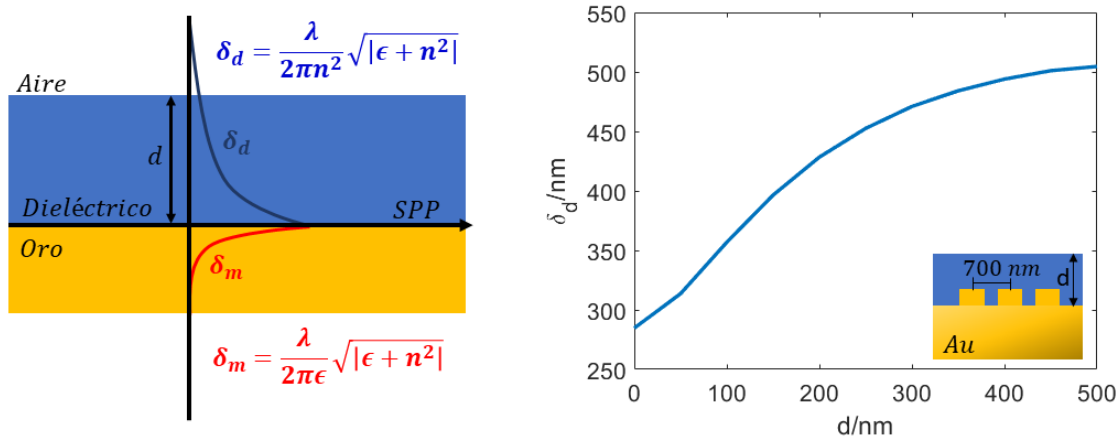
En la [Figura 4.13](#), podemos ver lo que ocurre a medida que reducimos la capa dieléctrica. Existen dos fenómenos que nos llaman la atención y es que, tanto la pendiente como la ordenada en el origen de las curvas de sensibilidad, crecen a medida que aumenta  $d$ .



**Figura 4.14.** A la izquierda se muestra el cambio de la sensibilidad del sistema con respecto al espesor de la capa dieléctrica. A la derecha se muestra el cambio en la longitud de onda de excitación, también con respecto a este espesor.

Esto puede verse mejor en la [Figura 4.14](#). A la izquierda vemos cómo la sensibilidad aumenta claramente a medida que crece el espesor de la capa dieléctrica, hasta que llega a un punto de saturación que tiende a  $S \approx 700$  nm/RIU, que es precisamente el valor que concuerda con el modelo teórico. A

la derecha vemos un desplazamiento de la longitud de onda de excitación con respecto al espesor de la capa dieléctrica. Es importante notar que el desplazamiento se produce entre 700 nm para  $d = 0$  nm y 900 nm para  $d = 500$  nm aproximadamente, justo el rango de longitudes de onda cuyos extremos se corresponden con la excitación de un plasmón en vacío y otro en un dieléctrico de índice 1,32 RIU. Esto pone de manifiesto el hecho de que para los valores intermedios, la capa dieléctrica que cubre la red tiene un espesor menor que la longitud de la rama evanescente del plasmón en el dieléctrico, lo que hace que, como hemos dicho antes, el plasmón “vea” dos medios distintos, por lo que en consecuencia a todos los efectos se ve afectado por un promedio entre los índices de ambos medios. Lo anterior implica, además, que hay menos área del campo evanescente siendo bañada por el dieléctrico de interés, lo que explica la reducción de la sensibilidad. En definitiva, el parámetro más importante a tener en cuenta, es la relación que existe entre la profundidad de penetración del campo evanescente del plasmón y el espesor de la capa dieléctrica sobre la estructura que lo genera.



**Figura 4.15.** A la izquierda se muestra un esquema del campo evanescente que aparece fruto de la generación de un plasmón en una interfase oro-dieléctrico.  $\delta_d$  y  $\delta_m$  son las distancias de penetración de la onda evanescente en los materiales dieléctrico y metálico respectivamente. Así mismo,  $n$  y  $\epsilon$  son el índice del medio dieléctrico y la parte real de la constante dieléctrica del oro. A la derecha se representa la distancia de penetración de la rama evanescente del plasmón con respecto al espesor de la capa dieléctrica.

Si nos fijamos en la profundidad de penetración expuesta en la [Figura 4.12](#) vemos que depende de la longitud de onda de excitación, pero además, esta longitud de onda depende también del espesor de la capa dieléctrica ([Figura 4.14](#)). Por lo tanto, la penetración del campo evanescente en el dieléctrico y el espesor del mismo están relacionados. Para visualizar claramente dicha relación, construimos la [Figura 4.15](#). En ella podemos ver una dependencia entre la profundidad de penetración  $\delta_d$  y el espesor del dieléctrico  $d$  muy similar a la que aparece en la sensibilidad.

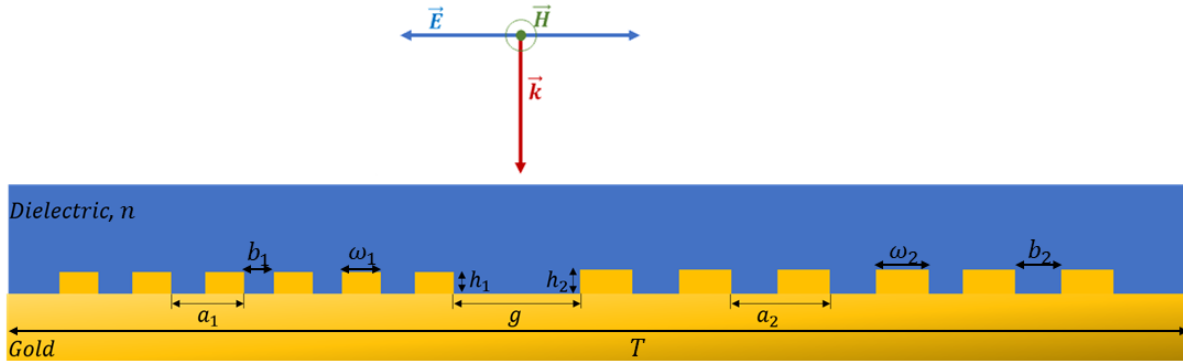
Por lo tanto, podemos concluir que el punto de máxima sensibilidad considerando un espesor finito para la capa dieléctrica que cubre la parte metálica de nuestro sensor se da cuando dicha capa cubre totalmente el campo evanescente del plasmón. Por lo tanto, para cada caso en cuestión sería necesario conocer hasta donde penetra el campo evanescente para garantizar que el tamaño de la muestra es lo suficientemente extenso como para permitir que el sistema trabaje en las mejores condiciones para su rendimiento.

#### 4.4. SENSOR DE REDES COMBINADAS

Una vez que conocemos los parámetros que tenemos que modificar y las condiciones en las que nos tenemos que encontrar para conseguir que nuestros sistemas de red tengan una sensibilidad lo más grande posible, vale la pena preguntarse si es factible conseguir un sensor basado en redes de difracción que pueda funcionar en varias zonas del espectro al mismo tiempo.

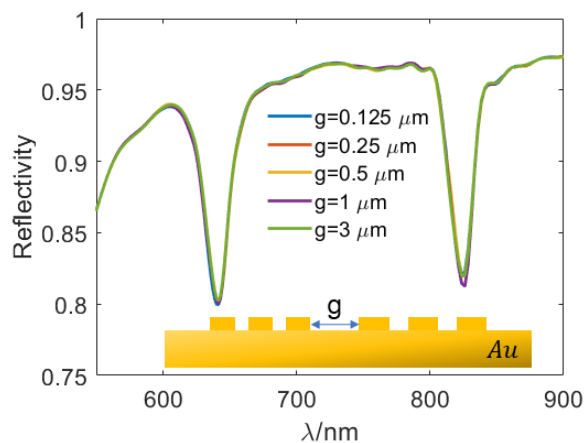
Para responder a esta pregunta, planteamos el esquema que se puede ver en la [Figura 4.16](#). En ella, tenemos una estructura de red formada en realidad por dos redes de periodos distintos, es decir que, consideramos una función escalón para el periodo. Cada una de las redes se entiende como independiente de la otra, por lo que cada una tiene un periodo y un tamaño de celda unidad diferente. Además, suponemos que están separadas una distancia  $g$ , por lo que, dejando a un lado el hecho de que la cantidad de posibilidades a estudiar se ha disparado, hemos añadido una variable totalmente nueva.

De esta manera, el objetivo es extender el funcionamiento de nuestro sensor a varias zonas del espectro para que, aplicando todo lo estudiado anteriormente y en condiciones de máxima sensibilidad, podamos detectar dos compuestos al mismo tiempo.



**Figura 4.16.** Esquema de la red nanoestructurada estudiada. Las variables con las que se define son los periodos  $a_1$  y  $a_2$ , las longitudes de celda unidad  $\omega_1$  y  $\omega_2$ , las distancias entre celdas  $b_1$  y  $b_2$ , las alturas de celda  $h_1$  y  $h_2$  y el gap entre redes  $g$ .  $T$  es la longitud total del sistema. Así mismo, la longitud de onda  $\lambda$  y el índice del medio  $n$ . Los vectores  $\vec{H}$ ,  $\vec{E}$  y  $\vec{k}$  son los campos magnético y eléctrico y el vector de ondas respectivamente.

Para el estudio, se parte de dos sistemas parcialmente optimizados en los apartados anteriores, de manera que una de las redes tiene un periodo de  $a = 600$  nm y la otra, un periodo de  $a = 800$  nm. Según todo lo estudiado hasta ahora, si tenemos estas redes en aire, aparece un pico en torno a una longitud de onda cercana al periodo. Como buscamos que las dos redes sean independientes, nos interesa estudiar la nueva variable  $g$ , puesto que cuanto más lejos estén las redes, menos influencia tendrá el plasmón generado por una, sobre la otra. Sin embargo, también nos interesa que el sistema sea lo mas pequeño posible, por lo que cuanto más pequeño sea  $g$ , mejor. Dado que la distancia que los plasmones son capaces de viajar por la superficie del oro en orden de magnitud ronda las  $10\mu m$  y nos interesan sistemas muy pequeños, debemos suponer que el plasmón que genera una red va a alcanzar a la otra. Por lo tanto, para realizar el estudio partimos de unas pocas micras y vamos reduciendo el parámetro  $g$  exponencialmente ya que la amplitud de los plasmones decae también exponencialmente.

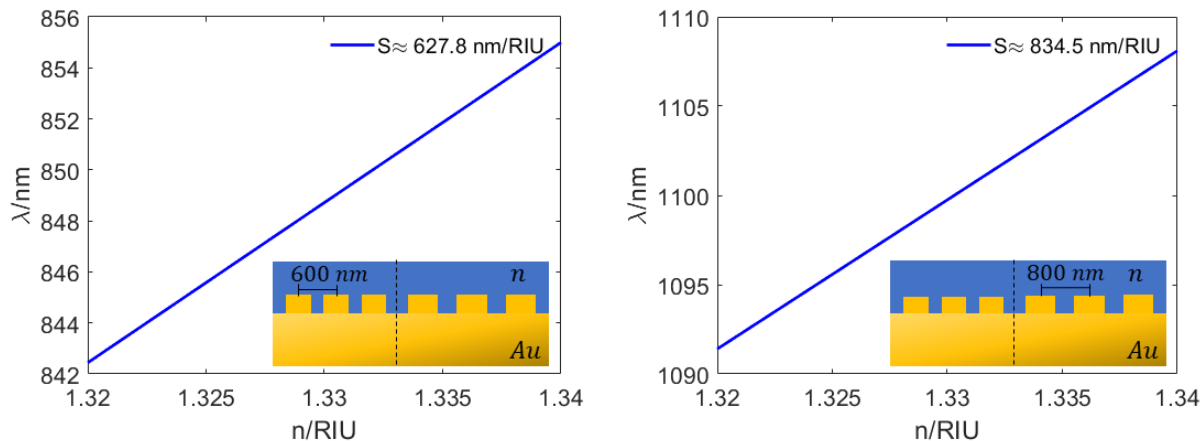


**Figura 4.17.** Representación de la reflectividad en función de la longitud de onda de excitación para dos redes de periodos  $a_1 = 600$  nm y  $a_2 = 800$  nm y para distintos valores de  $g$ .

A la vista de la [Figura 4.17](#), es claro que, si iluminamos el sistema con una fuente que contenga las longitudes de onda adecuadas (fuente de luz blanca), cada una de las redes se verá excitada por separado, dando lugar a la generación simultánea de dos plasmones, cuya longitud de onda óptima viene determinada por las caídas repentinas de reflectividad. Además, aunque las redes estén muy cerca, no parece haber cambios en dichos mínimos, por lo que se puede considerar que son independientes. Esto es así, porque se han elegido periodos de red que hacen que el plasmon que genera una de las redes no sea totalmente desacoplado por la otra, en otras palabras, se han elegido redes “incompatibles”.

Aún así, el objetivo es plantear esta estructura como sistema sensor, por lo que es necesario estudiar la sensibilidad. En la [Figura 4.17](#), el sistema se encuentra en aire, por lo que la longitud de onda de excitación se encuentra en torno al periodo, sin embargo, queremos ver lo que sucede cuando el índice de refracción del entorno es semejante al agua, por lo que estudiamos la sensibilidad exactamente igual que en los apartados anteriores. En la [Figura 4.18](#) podemos ver las curvas de sensibilidad simuladas

para cada una de las redes que componen el sistema. Como se puede ver, para el caso de la red de periodo  $a = 600$  nm, tenemos una sensibilidad de  $S \approx 630$  nm/RIU y para el de  $a = 800$  nm, tenemos una sensibilidad de  $S \approx 830$  nm/RIU. Ambos valores son concordantes con el estudio de la sensibilidad realizado anteriormente, lo que significa que ambas redes, en términos de sensibilidad, rinden igual tanto juntas como separadas.



**Figura 4.18.** A la izquierda se muestra la curva de sensibilidad correspondiente a la primera red de periodo  $a = 600$  nm. A la derecha, la curva de sensibilidad correspondiente a la red de periodo  $a = 800$  nm.

Además, el sistema anterior tiene una longitud de  $T \approx 60\mu m$ , por lo que aún con dos redes sigue siendo pequeño. Esto nos permitiría plantear un sensor que es capaz de detectar dos compuestos distintos. Si imaginamos que cada red esta funcionalizada de distinta forma. Entonces cada red es sensible únicamente a un compuesto, por lo que haciendo pasar ambos compuestos a través del sistema, tendríamos la posibilidad de ver si hay o no presencia de ellos de manera simultánea. Por otro lado, dado que en términos de sensibilidad, las redes son independientes, podría generalizarse el caso de forma sencilla permitiendo plantear sensores con más de dos redes, que fueran capaces de detectar más de dos compuestos a la vez. Uno de los aspectos más importantes a tener en cuenta, si este es el caso, es que cada uno de los mínimos mostrados en la [Figura 4.17](#) tiene una anchura finita y se desplazan un cierto valor cuando el índice varía. Este valor, además, es diferente dado que la sensibilidad de cada mínimo es necesariamente distinta. Por lo tanto, es muy importante en este caso, optimizar el sistema correctamente para evitar solapamientos.

## Capítulo 5

# Transporte radiativo y propagación térmica

En este capítulo haremos un pequeño repaso sobre la conservación de la energía transportada por una onda electromagnética en un material, en general dispersivo, a través del concepto de vector de Poynting. Además presentaremos la ecuación del calor para el caso del transporte por conducción, junto con los conceptos generales de estados transitorio y estacionario. Finalmente se muestra los resultados de la resolución de la ecuación del calor para el caso de una nanopartícula aislada, conocida como aproximación de Govorov.

### 5.1. TEOREMA DE POYNTING

En electrodinámica, el teorema de Poynting es una ley de conservación de la energía para el campo electromagnético, expresada en forma de una ecuación integro-diferencial. Fue deducida por primera vez por el físico británico John Henry Poynting. Este teorema tiene un análogo clásico en la conservación de la energía en la mecánica clásica y es, desde el punto de vista matemático, similar a la ecuación de continuidad. Su expresión más general se muestra en la ecuación (5.1).

$$-\frac{\partial}{\partial t} \int_V U dV = \oint_{\partial V} \vec{S} \cdot d\vec{A} + \int_V (\vec{J} \cdot \vec{E}) dV \quad (5.1)$$

donde  $V$  es el volumen considerado y  $A$  el área que lo encierra. Además,  $U$  es la energía total electromagnética,  $\vec{S}$  el vector de Poynting y  $\vec{J}$  la densidad de corriente. Básicamente, esta ley expresa que el cambio (disminución) en la energía electromagnética total que se produce en un volumen abstracto, es debido a las pérdidas por efecto Joule y al flujo energético que atraviesa su superficie. A partir de este teorema, podemos definir uno de los conceptos energéticos más importantes en electrodinámica, el vector de Poynting.

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (5.2)$$

---

Este vector contiene la información sobre la energía que transporta la radiación electromagnética. Su módulo es la intensidad instantánea que fluye a través de una unidad diferencial de área perpendicular a su dirección y cuyo sentido es el de propagación. Debido al hecho de que se obtiene como el producto vectorial de los campos eléctrico y magnético, es claro que el vector de Poynting es ortogonal a los dos.

## 5.2. ECUACIÓN DEL CALOR

Como vimos en la sección anterior, se sabe que cuando el campo eléctrico ejerce una fuerza que induce un movimiento neto de cargas en un material, en general, se produce un calentamiento y por tanto una pérdida de energía en forma de calor. Estas pérdidas, denominadas *óhmicas*, se expresan de la siguiente manera:

$$W = \int_V \vec{J} \cdot \vec{E} dV \quad (5.3)$$

Se sabe además que cualquier función analítica es desarrollable en serie de Taylor, por lo que podemos suponer, sin perder generalidad, que la función a tratar es armónica. Entonces, si partimos de una función de onda armónica en el tiempo, podemos calcular el promedio temporal de las pérdidas, a partir de la expresión (5.3).

$$Q = \langle \vec{J} \cdot \vec{E} \rangle_t = \frac{1}{2} \Re(\vec{J} \cdot \vec{E}^*) \quad (5.4)$$

Estas pérdidas serán la fuente de calor en nuestros sistemas, cuya propagación hallaremos mediante el cálculo numérico de la ecuación del calor, cuya forma matemática usual es:

$$\rho(\vec{r})c(\vec{r})\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla k(\vec{r})\nabla T(\vec{r}, t) + Q(\vec{r}, t) \quad (5.5)$$

donde  $\rho$  es la densidad,  $c$  es el calor específico y  $k$  la conductividad térmica del material. Así mismo, la función incógnita es la temperatura,  $T$ . Esta ecuación engloba los estados estacionario y transitorio, ya que la variable incógnita depende del tiempo. Si queremos plantear el estado estacionario, por construcción, debemos suponer que

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0 \quad (5.6)$$

por lo que la ecuación del calor queda simplemente:

$$Q(\vec{r}, t) = -\nabla k(\vec{r})\nabla T(\vec{r}, t) \quad (5.7)$$

### 5.2.1. Aproximación para una esfera aislada

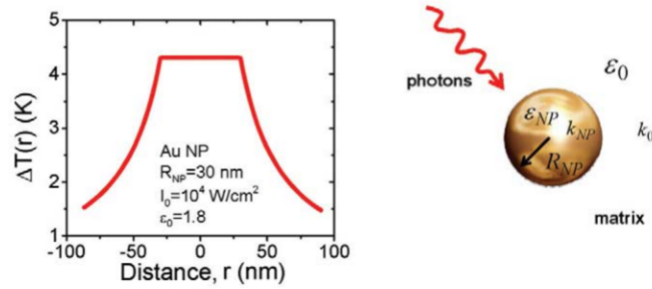
Al igual que ocurría con las ecuaciones de Maxwell, en general, no es posible resolver la ecuación del calor analíticamente y tenemos que recurrir a soluciones numéricas. Sin embargo, si planteamos el caso de una sola nano partícula esférica, tenemos que existe solución analítica. En el régimen de estado estacionario, la temperatura local al rededor de la nano partícula esta descrita por la siguiente ecuación:

$$\Delta T(r) = \frac{V_{np} Q}{4\pi k_0 r} \quad (5.8)$$

donde  $r$  es la distancia al centro de la nano partícula,  $V_{np}$  es su volumen,  $k_0$  es la conductividad térmica del entorno. Un aspecto importante de esta ecuación es que sólo es válida fuera de la nano partícula, es decir, sólo está definida para  $r > R_{np}$ , siendo  $R_{np}$  el radio de la nano partícula. Además, también se puede calcular el calor  $Q$ , asumiendo que la longitud de onda de la radiación incidente es mayor que el tamaño de la nano partícula:

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{np}} \right|^2 \text{Im}(\epsilon_{np}) \quad (5.9)$$

donde  $E_0$  es la amplitud del campo eléctrico y  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_{np}$  son las permitividades del entorno y de la nano partícula respectivamente.



**Figura 5.1.** A la izquierda se muestra la representación gráfica de la ecuación (5.8) para un caso concreto. A la derecha, un esquema de la incidencia de luz sobre una nano partícula de oro. Obtenido de [23].

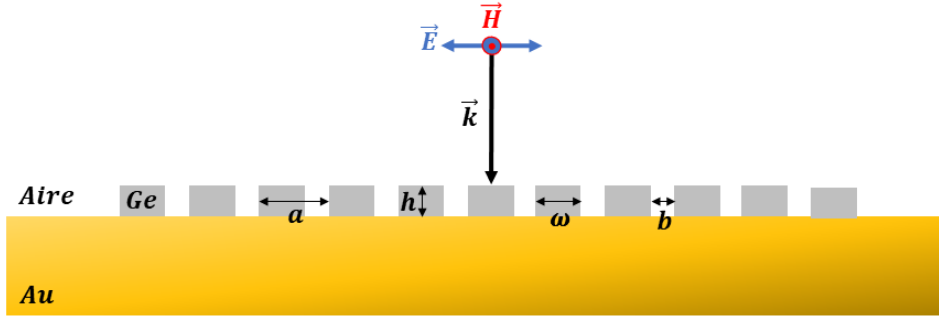
En base a la ecuación (5.8), tenemos que la temperatura máxima se alcanza en la superficie de la nano partícula y supone una estimación valiosísima para entender el comportamiento del calor en sistemas mas complejos. Es importante darse cuenta de que esta temperatura máxima depende tanto del tamaño de la nano partícula como de la intensidad de la radiación incidente. Esto se ve en la ecuación (5.10).

$$\Delta T_{max}(I_0) = \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{np}} \right|^2 \text{Im}(\epsilon_{np}) \frac{8\pi}{c\sqrt{\epsilon_0}} \frac{I_0 R_{np}^2}{3k_0} \quad (5.10)$$



### 5.3. ESTUDIO TÉRMICO DE LA CELDA UNIDAD

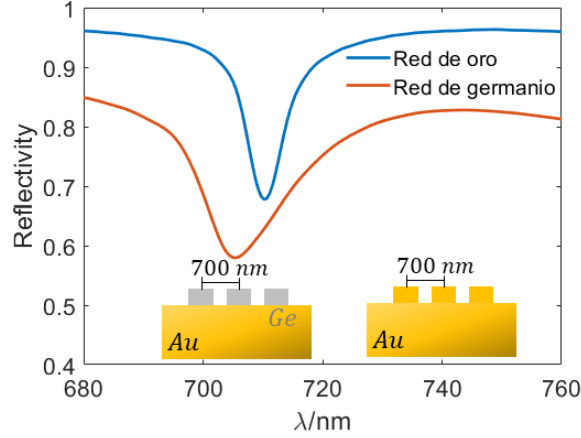
Uno de los factores clave que puede afectar al comportamiento del sensor propuesto ha sido el aumento de la absorción por parte del oro a medida que aumentamos la longitud de onda. Hemos visto que esto es debido a que tanto la parte real como la parte imaginaria de la constante dieléctrica del oro crecen en módulo, dando lugar a una parte imaginaria del índice de refracción muy grande. Por esta razón estamos interesados en sustituir, en la medida de lo posible, el oro por un material dieléctrico. El material que hemos escogido es germanio debido a la forma de su constante dieléctrica. El esquema de la nano-estructura estudiada se muestra en la [Figura 5.2](#).



**Figura 5.2.** Esquema de la nano-estructura de red estudiada. Las variables con las que se define son el periodo  $a$ , la longitud de la celda unidad  $\omega$ , la distancia entre celdas  $b$  y la altura de la celda  $h$ . Así mismo, se incide con un ángulo  $\theta = 0^\circ$  y con una longitud de onda  $\lambda$ . Los vectores  $\vec{H}$ ,  $\vec{E}$  y  $\vec{k}$  son los campos magnético y eléctrico y el vector de ondas respectivamente.

Hemos escogido una red optimizada en los apartados anteriores para el caso del oro. La red está definida por  $a = 700$  nm,  $\omega = 200$  nm,  $b = 500$  nm y  $h = 30$  nm. Además hacemos llegar la luz en incidencia normal. Para este sistema hemos considerado un entorno similar al mostrado en la primera sección ya que desde el punto de vista de la simulación hemos impuesto que la región de simulación contenga el sustrato de oro, la red de germanio y el entorno, que en este caso es aire.

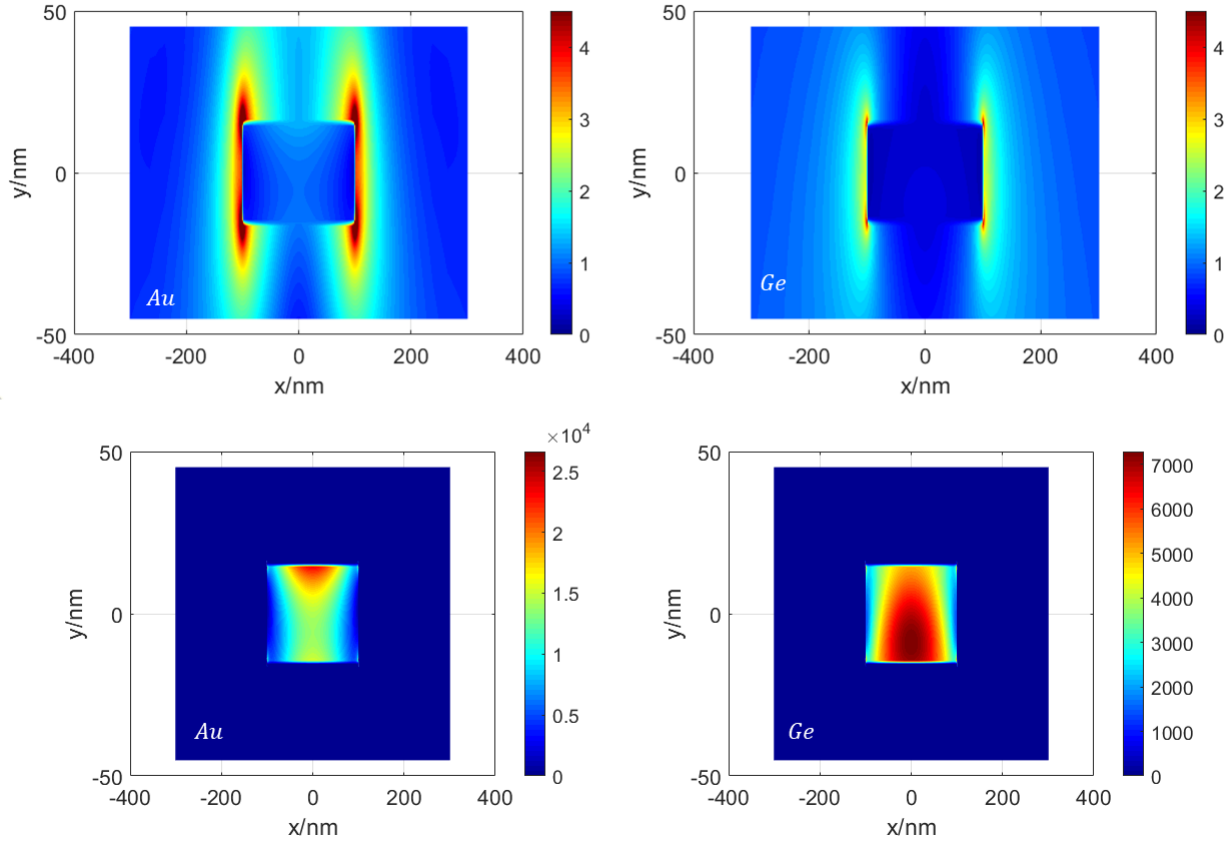
Con este sistema queremos comprobar que podemos obtener un plasmón con la red de germanio, al igual que hacíamos con la red de oro. Para ello, haciendo uso de la ecuación [3.28](#), estimamos las condiciones de resonancia, lo que reduce el número de simulaciones y por lo tanto la complejidad del problema. Para un entorno del par  $(a, \lambda)$  teórico realizamos las simulaciones obteniendo en cada caso la reflectividad en función de la longitud de onda de excitación del plasmón, que podemos ver en la [Figura 5.3](#).



**Figura 5.3.** Excitaciones plasmónicas para una red de periodo  $a = 700$  nm, con  $\omega = 200$  nm. La curva naranja representa la excitación para la red de germanio y la azul para la red de oro. En ambos casos las redes están depositadas en un sustrato de oro.

En la [Figura 5.3](#), se muestran los mínimos de reflectividad para el caso de la red de oro y de germanio. Lo más destacable de todo, es el hecho de que, manteniendo la geometría y simplemente cambiando el material, podemos conseguir la excitación plasmónica en el mismo entorno de longitudes de onda. Sin embargo, podemos notar que existe una ligera diferencia, ya que en el caso de la red de oro la resonancia se produce en torno a  $\lambda \approx 710$  nm, mientras que para la red de germanio ocurre para  $\lambda \approx 700$  nm. Esto se debe precisamente a que la estructura periódica es de un material dieléctrico distinto del aire, por lo que en realidad dentro de nuestra región de simulación tenemos tres interfases, lo que se traduce en tres índices distintos. Si tenemos en cuenta que el plasmón se produce en la interfase oro-aire, podemos asumir que cerca de la red, el plasmón verá dos medios dieléctricos distintos, por lo que al igual que ocurría en el caso anterior, se produce un desplazamiento en longitudes de onda. El hecho de que se produzca hacia menores longitudes de onda, tiene que ver con el comportamiento de la relación de dispersión del plasmón, que interviene en (3.28). Si nos fijamos, esta relación de dispersión decrece conforme el índice del entorno aumenta, puesto que la parte real de la constante dieléctrica del oro es negativa. Esto hace que la conservación del momento se satisfaga a longitudes de onda menores, lo que explica el desplazamiento que se aprecia en la [Figura 5.3](#).

Para ver las diferencias en términos de generación de calor, se obtienen los mapas de campo cercano de las celdas unidad para la red en ambos casos y las pérdidas resistivas, que se muestran en la [Figura 5.4](#). En primer lugar es claro que en la resonancia, la celda de oro se excita generando un dipolo más intenso que en el caso de la celda de germanio. Esto es así debido a que el oro es un metal y tiene electrones libres susceptibles de moverse, al contrario de lo que ocurre con el germanio. Atendiendo a las pérdidas resistivas además, podemos ver como son mayores en la red de oro que en la de germanio.



**Figura 5.4.** Mapas de campo cercano y pérdidas resistivas. Arriba se muestran los mapas de campo cercano para una celda unidad con  $\omega = 500$  nm y abajo los mapas de pérdidas resistivas. A la izquierda se muestran los casos para el oro y a la derecha los casos para el germanio

Además, en la red de oro se puede ver que el punto máximo de pérdidas está en la superficie de la celda y se va haciendo menor a medida que penetra el campo. En el caso de la celda de germanio, por el contrario, el máximo está aproximadamente en el centro de la celda. Teniendo en cuenta que la propagación del calor está gobernada por la ecuación del calor (5.5) y que las únicas fuentes de calor en nuestro sistema son estas pérdidas resistivas, se generará menos calor en el caso de la celda de germanio que en el caso de la celda unidad de oro, por lo que tendremos un sistema que se calentará menos.

## Capítulo 6

# Resumen, conclusiones y trabajo futuro

Este trabajo se ha centrado en el campo de la nanofotónica y en concreto, en el área de la plasmónica donde una de las aplicaciones más importantes y prometedoras son los sensores plasmónicos. Un ejemplo actual en el que, a largo plazo, se podrían utilizar este tipo de sensores, es en la detección temprana de enfermedades, tales como las causadas por el COVID-19. En concreto nuestro objetivo principal era diseñar un sistema nanoestructurado compuesto por redes de difracción, capaz de actuar como sensor óptico por medio de la medición de forma precisa de cambios de índice de refracción en la muestra. Las principales ventajas de este sensor serían que es sintonizable en todo el rango óptica (desde el UV hasta el IR), que es capaz de detectar bajísimas concentraciones de analito y que su geometría es fácilmente implementable.

Para llevar a cabo este diseño primero se realizó un estudio exhaustivo del factor de forma de la red, concluyendo que mediante el control de esta variable podemos potenciar órdenes de difracción superiores que nos permitan controlar el sentido de propagación de los plasmones, bien cambiando la longitud de onda de excitación o el ángulo de incidencia. Esto puede resultar trascendental en el guiado de luz o en el envío de información en la nanoescala.

Posteriormente se usa esa celda unidad optimizada en el contexto de la red para comprobar su rendimiento como sensor. De esta manera se ha encontrado un diseño de red capaz de detectar cambios en el índice de refracción del analito de milésimas de RIU, llegando a una sensibilidad máxima de 1500 nm/RIU. Hemos comprobado que en un caso práctico, la muestra sólida o líquida que se deposita sobre la red influye mucho en la sensibilidad. Para mantener la eficacia del sensor debemos garantizar siempre que el espesor de la capa dieléctrica sobre la red (muestra) es igual o mayor que la profundidad de penetración del campo eléctrico del plasmón en el dieléctrico.

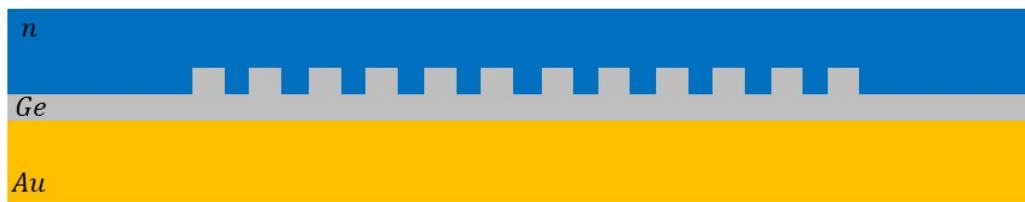
Por último, planteamos un sistema compuesto por dos redes nanoestructuradas y comprobamos que su reflectividad no varía al cambiar la distancia entre ellas. Esto implica que las redes son independientes y que podemos realizar la optimización por separado sin que la sensibilidad de cada una de ellas se vea comprometida. Este diseño nos permite detectar cambios en el índice de refracción del medio

dieléctrico en dos zonas distintas del espectro, por lo que nos permitiría detectar dos compuestos de forma simultánea.

Debido a que este dispositivo es plasmónico, se pueden presentar altas pérdidas resistivas fruto de la interacción de la radiación con el metal (en este caso oro), lo que se traduce en la generación de calor, pudiendo afectar a la muestra que está colocada directamente encima de la red metálica. Por lo tanto, hemos estudiado las pérdidas resistivas que se producen en el sensor basado en una red de oro y lo hemos comparado con otros materiales, en concreto, dieléctricos, buscando reducir dichas pérdidas, lo que reduciría los efectos térmicos adversos.

Tras el análisis de las celdas unidad de oro y germanio, concluimos que el calentamiento que produciría el oro es mayor que el que produciría el germanio. Podemos destacar el hecho de que en ambos casos es posible excitar un plasmón de características similares, de manera que se mantenga al eficacia del sistema como sensor plasmónico.

En cuanto al trabajo futuro, una de las posibilidades es continuar con el estudio térmico exhaustivo del dispositivo, resolviendo la ecuación del calor. Hemos visto que el calentamiento que se produce en el oro es mayor que en el caso del dieléctrico, y este era uno de los problemas por los cuales hemos considerado como sensibilidad máxima  $\frac{d\lambda}{dn} = 1500\text{nm}/\text{RIU}$ . Para tratar de reducir el efecto térmico producido en el oro, se podría plantear el sistema de la [Figura 6.1](#).

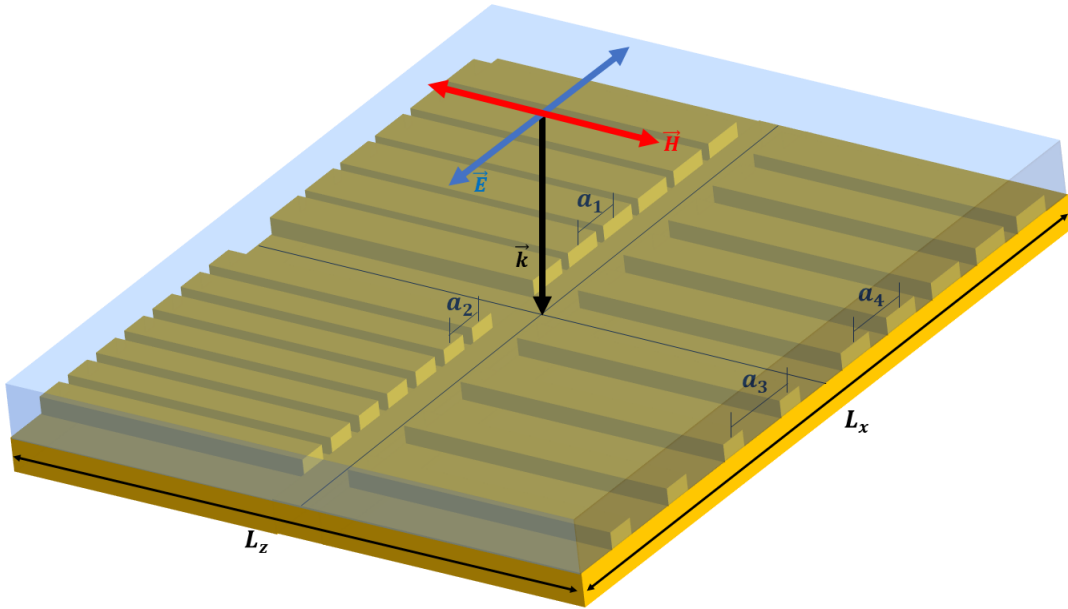


**Figura 6.1.** Sistema sensor basado en red de difracción compuesta de germanio sobre un sustrato de oro.

En ella podemos ver una red de germanio sobre un sustrato de oro. Esta configuración en primer lugar supone una reducción de la cantidad de oro, por lo que se traduciría en una reducción del calor generado. A pesar de todo, como se vio en el TFG, el sustrato de oro es imprescindible para garantizar que existe el alto contraste de índices y sobre todo que las constantes dieléctricas tengan signos contrarios, por lo que siempre va a existir un aporte de energía calorífica por parte del oro. Sin embargo, si tenemos en cuenta las conductividades térmicas del germanio y del oro,  $C_{Ge} = 59,9 \text{ W/mK}$  y  $C_{Au} = 314 \text{ W/mK}$ , es fácil darse cuenta de que la lámina de germanio colocada sobre el oro, hará de escudo de calor para el entorno en el que tenemos la muestra. Es decir, el calor se disipará por el sustrato de oro antes que por el germanio, lo que reducirá el calentamiento de la muestra. Este efecto podría potenciarse incluso más colocando debajo del oro otro material con una conductividad térmica mayor. Todo lo expuesto

anteriormente hace que este sistema sea una vía de estudio interesante ya que un calentamiento no deseado en la muestra afectaría a su índice de refracción y por lo tanto a la medida del sensor.

En la [Figura 6.2](#) mostramos lo que sería el paso siguiente, extender el diseño teórico ideal a un sensor práctico y fabricable. Hemos hablado ya de la posibilidad de tener varias redes trabajando al mismo tiempo y que esto nos daría la capacidad de poder detectar varios compuestos simultáneamente. También hemos visto la importancia de que estas redes sean incompatibles para que el plasmón que conseguimos generar gracias a una no lo desacople la otra. Una de las implicaciones más útiles de lo estudiado, es que si garantizamos esta independencia, tendremos dos condiciones de óptimo de plasmón independientes en cuanto a sensibilidad se refiere, por lo que se le puede aplicar a cada red por separado todo el análisis realizado sobre la sensibilidad, además de ser un sistema de muy fácil generalización. En la [Figura 6.2](#), podemos ver una estructura compuesta por cuatro redes (pueden ser las que queramos). Un aspecto a tener en cuenta de este diseño es que como las redes, así estructuradas, generan el plasmón en la dirección hacia la que se extienden, únicamente tendríamos que preocuparnos de que las redes sean incompatibles sólo si se estructuran en la misma dirección, de tal manera que sólo hay que poner especial cuidado en que, dentro del rango de valores de índice, los mínimos en reflectividad no se solapen.



**Figura 6.2.** Esquema de un posible diseño de sensor basado en redes de difracción en oro. Cada una de las cuatro redes tiene un periodo distinto  $a_n$ , donde  $n$  es el orden de la red. Las dimensiones del sistema vienen determinadas por  $L_x$  y  $L_z$ . La incidencia viene determinada por el campo eléctrico  $\vec{E}$ , el campo magnético  $\vec{H}$  y el vector de ondas  $\vec{k}$ .

Unido a este problema intrínseco, podemos destacar otro: el tamaño. Para estimar las dimensiones que tendría este sistema, podemos plantear el supuesto de que  $a_1 = 600$  nm,  $a_2 = 800$  nm,  $a_3 = 1000$  nm y  $a_4 = 1200$  nm. Si suponemos además 100 periodos por red, tendríamos que las dimensiones del sistema son aproximadamente de  $220\mu m$ . Aún suponiendo que el sistema es cuadrado, el tamaño del spot de un láser está en torno a los milímetros, por lo que el sistema sigue siendo pequeño en comparación. Por lo tanto, una posibilidad de trabajo futuro es estudiar en profundidad los sistemas con múltiples redes para determinar la cantidad máxima de redes que se pueden introducir y ver que parámetros podemos modificar para maximizar esa cantidad en las mejores condiciones.

Por otro lado, si recordamos los sistemas estudiados durante el desarrollo de este trabajo, podemos darnos cuenta de que un objetivo secundario ha sido irnos acercando a un caso un poco más realista en la medida de nuestras posibilidades, tanto de tiempo como de computación. Sin embargo, en todos los casos hemos asumido que el entorno que baña la red siempre cubre toda la extensión de la misma y además que es un medio homogéneo. Sin embargo en un caso más cercano a la realidad, esto no tiene por qué ser así.



**Figura 6.3.** Comparativa de estructuras. Arriba se muestra la estructura estudiada durante el desarrollo de este trabajo y abajo la de una estructura similar en una situación más realista.  $n$  es el índice de refracción del medio y  $n_x$ ,  $n_y$  y  $n_z$  son los índices de refracción de tres supuestos cuerpos en el entorno.

Si miramos la [Figura 6.3](#), podemos ver la comparación entre el caso que hemos estado tratando hasta ahora (arriba) y uno un poco más realista (abajo). Dadas las dimensiones de nuestras redes (longitud máxima de  $150\mu m$ ), es probable que los objetos que modifican el índice del entorno tengan un tamaño comparable a ellas, por lo que cabe la posibilidad de que una gran parte del entorno a analizar esté cubierto únicamente por un cuerpo, de tal manera que tengamos una situación muy similar a la mostrada en la [Figura 6.3](#).

---

En esta situación, es razonable pensar que los índices de refracción de todos estos cuerpos influirán en el rendimiento del sensor y no sólo los índices, si no también el tamaño y la forma de los mismos. Por todo esto, otra de las líneas abiertas en las que sería interesante profundizar es estudiar cómo influyen todos estos parámetros en el comportamiento de una red como sistema sensor, es decir, qué pasa si en lugar de tener un medio homogéneo, tenemos uno inhomogéneo.

En definitiva, varias cosas interesantes sobre las que se podría profundizar son: estudiar lo que ocurre en un sistema de **múltiples redes** para ver el máximo de redes que pueden trabajar juntas, realizar un estudio similar al llevado a cabo en este trabajo, pero suponiendo un **medio inhomogéneo** y estudiar detalladamente los sistemas de **redes dieléctricas** para ver hasta que punto podemos reducir los efectos térmicos indeseados.



# Bibliografía

- [1] AGARWAL, G., AND JHA, S. Theory of second harmonic generation at a metal surface with surface plasmon excitation. *Solid State Communications* 41, 6 (1982), 499–501.
- [2] ALLEYNE, C. J., KIRK, A. G., MCPHEDRAN, R. C., NICOROVICI, N.-A. P., AND MAYSTRE, D. Enhanced spr sensitivity using periodic metallic structures. *Optics express* 15, 13 (2007), 8163–8169.
- [3] ALLSOP, T., NEAL, R., REHMAN, S., WEBB, D. J., MAPPS, D., AND BENNION, I. Generation of infrared surface plasmon resonances with high refractive index sensitivity utilizing tilted fiber bragg gratings. *Applied optics* 46, 22 (2007), 5456–5460.
- [4] ALU, A., D’AGUANNO, G., MATTIUCCI, N., AND BLOEMER, M. J. Plasmonic brewster angle: broadband extraordinary transmission through optical gratings. *Physical review letters* 106, 12 (2011), 123902.
- [5] ARORA, P., AND KRISHNAN, A. Imaging the engineered polarization states of surface plasmon polaritons at visible wavelengths. *Journal of Lightwave Technology* 32, 24 (2014), 4816–4822.
- [6] ARORA, P., TALKER, E., MAZURSKI, N., AND LEVY, U. Dispersion engineering with plasmonic nano structures for enhanced surface plasmon resonance sensing. *Scientific reports* 8, 1 (2018), 1–9.
- [7] BEZUS, E., BYKOV, D., DOSKOLOVICH, L., AND KADOMIN, I. Diffraction gratings for generating varying-period interference patterns of surface plasmons. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 10, 9 (2008), 095204.
- [8] BIJALWAN, A., AND RASTOGI, V. Sensitivity enhancement of a conventional gold grating assisted surface plasmon resonance sensor by using a bimetallic configuration. *Applied optics* 56, 35 (2017), 9606–9612.
- [9] BOHREN, C. F., AND HUFFMAN, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. Wiley science paperback series, 1998.
- [10] BRAVO-ABAD, J., DEGIRON, A., PRZYBILLA, F., GENET, C., GARCÍA-VIDAL, F., MARTIN-MORENO, L., AND EBBESEN, T. How light emerges from an illuminated array of subwavelength holes. *Nature Physics* 2, 2 (2006), 120–123.

- 
- [11] BRYAN-BROWN, G., JORY, M., ELSTON, S., AND SAMBLES, J. Diffraction grating characterization via the excitation of surface plasmons. *Journal of Modern Optics* 40, 5 (1993), 959–964.
  - [12] BYUN, K. M., KIM, S. J., AND KIM, D. Grating-coupled transmission-type surface plasmon resonance sensors based on dielectric and metallic gratings. *Applied optics* 46, 23 (2007), 5703–5708.
  - [13] CAO, J., SUN, Y., KONG, Y., AND QIAN, W. The sensitivity of grating-based spr sensors with wavelength interrogation. *Sensors* 19, 2 (2019), 405.
  - [14] CHEN, Y., LIU, J., YANG, Z., WILKINSON, J. S., AND ZHOU, X. Optical biosensors based on refractometric sensing schemes: A review. *Biosensors and Bioelectronics* (2019), 111693.
  - [15] CIALLA, D., MÄRZ, A., BÖHME, R., THEIL, F., WEBER, K., SCHMITT, M., AND POPP, J. Surface-enhanced raman spectroscopy (sers): progress and trends. *Analytical and bioanalytical chemistry* 403, 1 (2012), 27–54.
  - [16] CRICK, C. R., ALBELLA, P., KIM, H.-J., IVANOV, A. P., KIM, K.-B., MAIER, S. A., AND EDEL, J. B. Low-noise plasmonic nanopore biosensors for single molecule detection at elevated temperatures. *ACS Photonics* 4, 11 (2017), 2835–2842.
  - [17] CRICK, C. R., ALBELLA, P., NG, B., IVANOV, A. P., ROSCHUK, T., CECCHINI, M. P., BRESME, F., MAIER, S. A., AND EDEL, J. B. Precise attoliter temperature control of nanopore sensors using a nanoplasmonic bullseye. *Nano letters* 15, 1 (2015), 553–559.
  - [18] DAI, Y., XU, H., WANG, H., LU, Y., AND WANG, P. Experimental demonstration of high sensitivity for silver rectangular grating-coupled surface plasmon resonance (spr) sensing. *Optics Communications* 416 (2018), 66–70.
  - [19] DEIRMENDJIAN, D. *Electromagnetic scattering on spherical polydispersors*. American elsevier publishing company, 1969.
  - [20] DIAZ-VALENCIA, B., MEJÍA-SALAZAR, J., OLIVEIRA JR, O. N., PORRAS-MONTENEGRO, N., AND ALBELLA, P. Enhanced transverse magneto-optical kerr effect in magnetoplasmonic crystals for the design of highly sensitive plasmonic (bio) sensing platforms. *ACS omega* 2, 11 (2017), 7682–7685.
  - [21] FERRY, V. E., SWEATLOCK, L. A., PACIFICI, D., AND ATWATER, H. A. Plasmonic nanostructure design for efficient light coupling into solar cells. *Nano letters* 8, 12 (2008), 4391–4397.
  - [22] FOX, M. *Optical properties of solids*. Oxford, 2010.
  - [23] GOVOROV, A. O., AND RICHARDSON, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today* 2, 1 (2007), 30–38.
  - [24] GRIFFITHS, D. J., AND COLLEGE, R. *Introduction to electrodynamics*. Prentis Hall, 1999.

- 
- [25] HECK, C. Gold and silver nanolenses self-assembled by dna origami.
- [26] HOMOLA, J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chemical reviews* 108, 2 (2008), 462–493.
- [27] HOMOLA, J., KOUDELA, I., AND YEE, S. S. Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison. *Sensors and Actuators B: Chemical* 54, 1-2 (1999), 16–24.
- [28] HUANG, P., LIN, J., LI, W., RONG, P., WANG, Z., WANG, S., WANG, X., SUN, X., ARONOVA, M., NIU, G., ET AL. Biodegradable gold nanovesicles with an ultrastrong plasmonic coupling effect for photoacoustic imaging and photothermal therapy. *Angewandte Chemie International Edition* 52, 52 (2013), 13958–13964.
- [29] IQBAL, T., AND AFSHEEN, S. One dimensional plasmonic grating: high sensitive biosensor. *Plasmonics* 12, 1 (2017), 19–25.
- [30] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. John Wiley and sons, 1962.
- [31] KOEV, S. T., AGRAWAL, A., LEZEC, H. J., AND AKSYUK, V. A. An efficient large-area grating coupler for surface plasmon polaritons. *Plasmonics* 7, 2 (2012), 269–277.
- [32] LIN, K., LU, Y., CHEN, J., ZHENG, R., WANG, P., AND MING, H. Surface plasmon resonance hydrogen sensor based on metallic grating with high sensitivity. *Optics express* 16, 23 (2008), 18599–18604.
- [33] MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer, 2007.
- [34] NOVOTNY, L., AND HECHT, B. *Principles of nano-optics*. Cambridge, 2006.
- [35] OUYANG, Q., ZENG, S., JIANG, L., HONG, L., XU, G., DINH, X.-Q., QIAN, J., HE, S., QU, J., COQUET, P., ET AL. Sensitivity enhancement of transition metal dichalcogenides/silicon nanostructure-based surface plasmon resonance biosensor. *Scientific reports* 6 (2016), 28190.
- [36] PORS, A., NIELSEN, M. G., BERNARDIN, T., WEEBER, J.-C., AND BOZHEVOLNYI, S. I. Efficient unidirectional polarization-controlled excitation of surface plasmon polaritons. *Light: Science & Applications* 3, 8 (2014), e197–e197.
- [37] RAETHER, H. *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer-Verlag, 1988.
- [38] RAKIĆ, A. D., DJURIŠIĆ, A. B., ELAZAR, J. M., AND MAJEWSKI, M. L. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied optics* 37, 22 (1998), 5271–5283.
- [39] RITCHIE, R. H., ARAKAWA, E., COWAN, J., AND HAMM, R. Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction. *Physical Review Letters* 21, 22 (1968), 1530.

- 
- [40] RODRIGUES, E., LIMA, A., OLIVEIRA, L., DE SOUSA, T., AND NEFF, H. Surface plasmon resonance features of corrugated copper and gold films: Grating mode operation with wavelength interrogation. In *2017 2nd International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT)* (2017), IEEE, pp. 1–6.
  - [41] ROMANATO, F., LEE, K. H., KANG, H. K., RUFFATO, G., AND WONG, C. C. Sensitivity enhancement in grating coupled surface plasmon resonance by azimuthal control. *Optics express* 17, 14 (2009), 12145–12154.
  - [42] SADABADI, H., BADILESCU, S., PACKIRISAMY, M., AND WÜTHRICH, R. Integration of gold nanoparticles in pdms microfluidics for lab-on-a-chip plasmonic biosensing of growth hormones. *Biosensors and Bioelectronics* 44 (2013), 77–84.
  - [43] SCHWARZ, B., REININGER, P., RISTANIĆ, D., DETZ, H., ANDREWS, A. M., SCHRENK, W., AND STRASSER, G. Monolithically integrated mid-infrared lab-on-a-chip using plasmonics and quantum cascade structures. *Nature Communications* 5, 1 (2014), 1–7.
  - [44] SMITH, C. L., STENGER, N., KRISTENSEN, A., MORTENSEN, N. A., AND BOZHEVOLNYI, S. I. Gap and channeled plasmons in tapered grooves: a review. *Nanoscale* 7, 21 (2015), 9355–9386.
  - [45] YOON, K. H., SHULER, M. L., AND KIM, S. J. Design optimization of nano-grating surface plasmon resonance sensors. *Optics express* 14, 11 (2006), 4842–4849.

# Apéndice

## Apéndice A

# Definición de divergencia y rotacional

### A.1. DIVERGENCIA

La divergencia de un campo vectorial  $\vec{F}$ , es un campo escalar que se define como el flujo del campo a través de una superficie cerrada por unidad de volumen cuando dicho volumen tiende a cero, es decir:

$$\nabla \cdot \vec{F} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_S \vec{F} d\vec{S} \quad (\text{A.1})$$

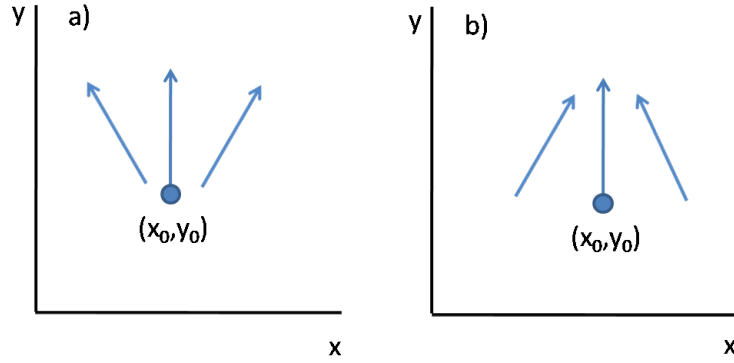
o equivalentemente, en coordenadas cartesianas:

$$\nabla \cdot \vec{F} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial x^i} \quad (\text{A.2})$$

donde  $S$  es la superficie,  $V$  el volumen y  $F_i$  cada una de las componentes del campo  $\vec{F}$ . La importancia de la definición, de cara a la comprensión de las ecuaciones de Maxwell, radica en su interpretación geométrica. Para entender la idea intuitiva, podemos suponer sin pérdida de generalidad que el campo  $\vec{F}$  está definido en el plano real.

Ahora, si suponemos que una componente del campo en un punto  $(x_0, y_0)$  es cero (por ejemplo  $F_x$ ), el vector en ese punto será vertical. Entonces si el punto no es un óptimo, puede ocurrir que  $\frac{\partial F_x}{\partial x}(x_0, y_0) > 0$  ó  $\frac{\partial F_x}{\partial x}(x_0, y_0) < 0$ .

Esto se traduce en que en el primer caso, la componente  $F_x$  es creciente en un entorno de ese punto, mientras que en el segundo es decreciente. Por tanto, en el caso creciente, la flecha se inclinará en sentido opuesto al eje y a medida que aumente  $|x|$ , mientras que en el caso decreciente, ocurrirá lo contrario. Esto puede verse en la [Figura A.1](#).



**Figura A.1.** a) Representación esquemática del campo vectorial en un entorno del punto , donde la componente  $x$  del gradiente es positiva. b) Representación esquemática del campo vectorial en un entorno del punto, donde la componente  $y$  del gradiente es negativa.

Una vez visto esto, en un caso general donde las dos componentes sean distintas de cero en un punto, tendremos, la contribución de los dos efectos. De manera que la divergencia en ese punto da una idea de si el campo es entrante o saliente en un entorno del punto, puesto que si es positiva, habrá mas líneas de campo saliendo que entrando y viceversa. Con esta visión tenemos tres posibilidades:

1.  $\nabla \cdot \vec{F}(x_0, y_0) > 0$ : Las líneas de campo son salientes en un entorno del punto y decimos que ese punto es un manantial.
2.  $\nabla \cdot \vec{F}(x_0, y_0) = 0$ : Las líneas entrantes son también salientes en un entorno del punto. Si ocurre para todo punto, diremos que las líneas de campo son cerradas y que  $\vec{F}$  es solenoidal.
3.  $\nabla \cdot \vec{F}(x_0, y_0) < 0$ : Las líneas de campo son entrantes en un entorno del punto y decimos que ese punto es un sumidero.

En conclusión, la divergencia de un campo vectorial define sus **fuentes escalares**.

## A.2. ROTACIONAL

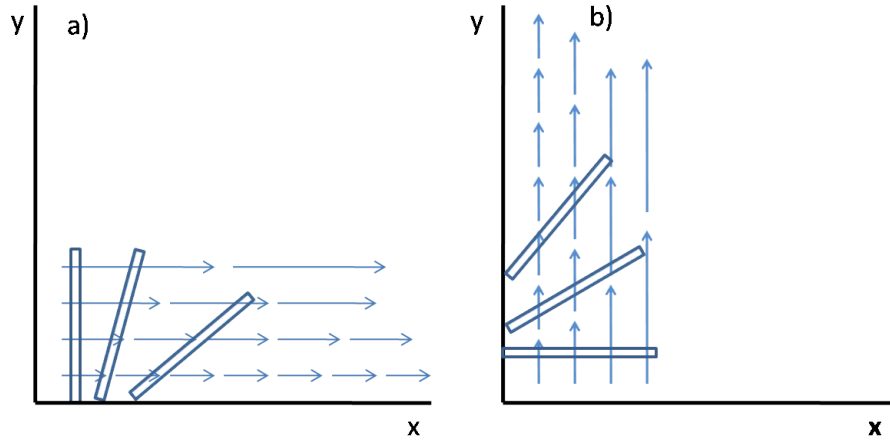
El rotacional de un campo vectorial es un campo vectorial que se define como la circulación del campo a lo largo del borde de una superficie por unidad de área, con ella tendiendo a cero, es decir:

$$\nabla \times \vec{F} = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta S} \oint_C \vec{F} d\vec{r} \quad (\text{A.3})$$

o equivalentemente, en coordenadas cartesianas:

$$\nabla \times \vec{F} = \begin{vmatrix} \vec{i} & \vec{j} & \vec{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ F_x & F_y & F_z \end{vmatrix} \quad (\text{A.4})$$

donde  $S$  es la superficie y  $C$  el camino de integración. Al igual que antes, para entender la idea intuitiva, suponemos que el campo vectorial está contenido en el plano  $z = 0$ . En estas condiciones, el rotacional se expresa como  $\nabla \times \vec{F} = (0, 0, \frac{\partial F_y}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial y})$ . Entonces si consideramos un punto  $(x_0, y_0)$  tal que  $F_y(x_0, y_0) = 0$  y de manera que  $\frac{\partial F_x}{\partial y}(x_0, y_0) > 0$ , el rotacional queda:  $\nabla \times \vec{F} = (0, 0, -\frac{\partial F_x}{\partial y})$ .



**Figura A.2.** a) Representación de un objeto hipotético influenciado por un campo vectorial con componente vertical cero y creciente en la dirección  $y$ . b) Representación de un objeto hipotético influenciado por un campo vectorial con componente horizontal cero y creciente en la dirección  $x$ .

Ahora si nos imaginamos el campo vectorial antes mencionado como el campo de velocidades de un fluido, y colocamos un objeto vertical, como se muestra en la [Figura A.2](#), los puntos del objeto se moverán a diferentes velocidades, por lo que dará lugar a una rotación. Paralelamente, puede suponerse el caso contrario, es decir,  $F_x(x_0, y_0) = 0$  y  $\frac{\partial F_y}{\partial x}(x_0, y_0) > 0$ , de forma que en un entorno la velocidad crezca con  $x$ . En este otro supuesto la rotación se dará, simplemente en el sentido contrario.

Así, la magnitud del rotacional es una combinación de los dos efectos, por lo que nos da una idea de cómo rota el campo vectorial en un entorno del punto, o lo que es lo mismo, como de turbulento es. Esto puede generalizarse a tres dimensiones sin afectar al significado geométrico. Al campo  $\nabla \times \vec{F}$  se le denomina **fuerza vectorial** y si  $\nabla \times \vec{F} = \vec{0}$  en todo punto decimos que  $\vec{F}$  es irrotacional.

Algunas propiedades que definen campos vectoriales especiales son:

- $\vec{F} = -\nabla\phi \Leftrightarrow \nabla \times \vec{F} = \vec{0}$ : Un campo irrotacional deriva siempre de un potencial escalar y viceversa. Por tanto las condiciones de campo irrotacional y de campo conservativo son equivalentes.
- $\nabla \cdot (\nabla \times \vec{F}) \equiv 0$ : Las fuentes vectoriales son siempre solenoidales.
- $\vec{F} = f(r)\vec{r} \Rightarrow \nabla \times \vec{F} = \vec{0}$ : Todo campo central es irrotacional y por tanto conservativo.



## Apéndice B

# Primeros resultados derivados de las ecuaciones de Maxwell

### B.1. CONDICIONES DE CONTORNO

A priori, si miramos las ecuaciones de Maxwell diferenciales, sólo son válidas para los subdominios continuos, es decir, fuera de la interfase. Sin embargo, estas ecuaciones deben cumplirse también en ahí. Con el fin de resolver este problema recurrimos a la forma integral de las ecuaciones de Maxwell, en las que un conjunto aislado de discontinuidades no importa dadas las propiedades de la integral. Para ello, aplicamos el teorema de Stokes y el teorema de la divergencia a la forma diferencial, de manera que el sistema queda:

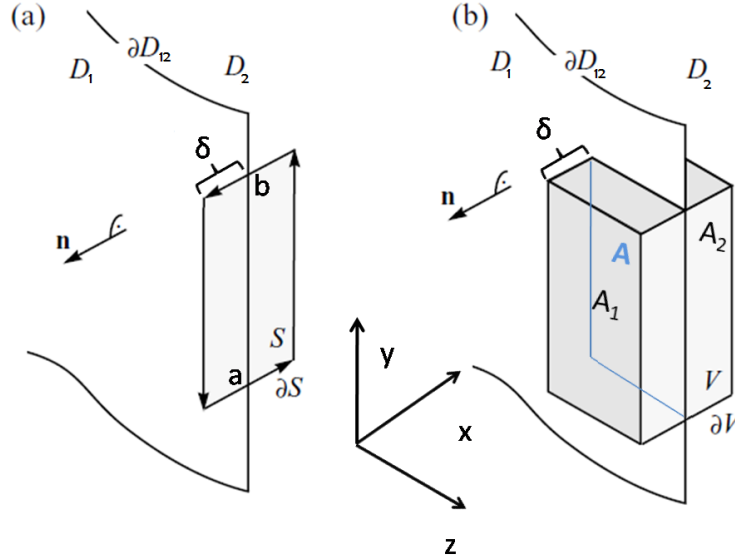
$$\oint_{\partial S} \vec{E}(\vec{r}, t) d\vec{s} = - \int_S \frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}_s dA \quad (\text{B.1})$$

$$\oint_{\partial S} \vec{H}(\vec{r}, t) d\vec{s} = \int_S \left[ \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{r}, t) + \vec{j}(\vec{r}, t) \right] \cdot \vec{n}_s dA \quad (\text{B.2})$$

$$\int_{\partial V} \vec{D}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}_s dA = \int_V \rho(\vec{r}, t) dV \quad (\text{B.3})$$

$$\int_{\partial V} \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}_s dA = 0 \quad (\text{B.4})$$

con S y V la superficie y el volumen de integración.  $\partial S$  y  $\partial V$  son los bordes de S y V respectivamente. Así mismo,  $n_s$  es el vector unitario que define el elemento de superficie. Para la deducción de las condiciones de contorno, vamos a apoyarnos en la siguiente figura:



**Figura B.1.** Esquema de interfaz entre dos materiales.  $D$  representa los dos dominios,  $S$  la superficie tomada,  $\partial S$  su borde,  $V$  el volumen y  $\partial V$  la superficie que lo encierra. Obtenido del libro *Principles of Nano-Optics*, Lukas Novotny & Bert Hecht [34].

Primero vamos a obtener las condiciones de contorno para las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético. Para ello nos fijamos en la [Figura B.1](#), en la cual se representa un área  $S$  con borde  $\partial S$  que define un rectángulo de lados  $2\delta$  y  $a - b$ . Ahora tomamos la ecuación (B.1) y la aplicamos a nuestro caso fijada la coordenada  $z$ .

$$\oint \vec{E} d\vec{s} = \int_b^a E_{1y}(-\delta, y, z) + \int_{-\delta}^{\delta} E_x(x, a, z) + \int_a^b E_{2y}(\delta, y, z) + \int_{\delta}^{-\delta} E_x(x, b, z) =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{B}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}_s dA$$

dado que el producto escalar es sólo distinto de cero para las componentes del campo que son paralelas al camino. Si hacemos ahora la superficie infinitamente pequeña ( $\delta \rightarrow 0$ ) y tenemos en cuenta que el flujo del campo magnético a través de  $S$  se vuelve nulo:

$$\int_b^a E_{1y}(0^-, y, z) + \int_a^b E_{2y}(0^+, y, z) = 0 \quad \forall a, b \Rightarrow E_{2y} - E_{1y} = 0$$

Por tanto, la componente tangencial del campo eléctrico debe ser **continua** en la superficie que separa los medios. En el caso de la componente tangencial del campo magnético, procedemos de la misma manera con la ecuación (B.2):

$$\oint \vec{H} d\vec{s} = \int_b^a H_{1y}(-\delta, y, z) dy + \int_{-\delta}^{\delta} H_x(x, a, z) dx + \int_a^b H_{2y}(\delta, y, z) dy + \int_{\delta}^{-\delta} H_x(x, b, z) dx =$$

$$= \int_a^b \int_{-\delta}^{\delta} \vec{j}(\vec{r}, t) d\vec{A} + \frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{D}(\vec{r}, t) \cdot \vec{n}_s dA$$

Tomando el mismo límite que en el caso anterior, nos queda:

$$\int_b^a H_{1y}(0^-, y, z) dy + \int_a^b H_{2y}(0^+, y, z) dy = \int_a^b \left[ \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{\delta} j_z(x, y, z) dx \right] dy$$

En este caso, el flujo de  $\vec{D}$  se vuelve nulo, pero la integral de la densidad de corriente, puede no ser cero, puesto que en un conductor perfecto la corriente puede estar confinada en una línea. Definiendo  $K(y, z) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{\delta} j_z(x, y, z) dx$  con  $j_z = \vec{j} \cdot \vec{n}_s$  (densidad lineal de corriente) y procediendo como en el caso anterior, tenemos el siguiente resultado:  $H_{2y} - H_{1y} = K$ .

Por tanto, la componente tangencial del campo magnético es **continua**, salvo en el caso de un conductor perfecto.

Finalmente, si queremos generalizar ambos resultados, tomamos como referencia el vector normal y lo multiplicamos vectorialmente por la diferencia de campos, de manera que debido a las propiedades de este producto, seleccionamos ya la componente tangencial. Además en el caso de la condición de continuidad para el campo magnético, la regla de la mano derecha garantiza que la dirección y sentido de  $\vec{j}_z$  se mantiene con respecto a la expresión anterior. Ambas expresiones quedan:

$$\vec{n} \times (\vec{E}_1 - \vec{E}_2) = \vec{0} \quad (\text{B.5})$$

$$\vec{n} \times (\vec{H}_1 - \vec{H}_2) = \vec{\widetilde{K}} \quad (\text{B.6})$$

donde  $\vec{\widetilde{K}}$  es la densidad lineal de corriente generalizada.

Deducimos ahora las condiciones de continuidad normales, para lo cual usamos las ecuaciones (B.3) y (B.4). Primero buscaremos la continuidad de  $\vec{D}$ .

Para ello, a la vista de la [Figura B.1](#), deducimos que el flujo de  $\vec{D}$  a través de las caras que no son paralelas a la interfase es cero. Además, haciendo tender el volumen a cero:

$$\oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s} = \int_V \rho dV \Rightarrow \lim_{\delta \rightarrow 0} \oint_S \vec{D} \cdot d\vec{s} = - \int_A D_{1x}(0^-, y, z) ds + \int_A D_{2x}(0^+, y, z) ds = \int_A \left[ \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{\delta} \rho(x, y, z) dx \right] dy dz$$

Sería lógico pensar que la integral de la densidad sobre un soporte cero es cero, sin embargo, existen situaciones en las que la densidad de carga está confinada en una superficie, por ejemplo en el caso de un conductor en equilibrio. Por esta razón definimos  $\rho_s(y, z) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{-\delta}^{\delta} \rho(x, y, z) dx$ .

Como la igualdad anterior es independiente del área de integración, tenemos que

$$D_{2x}(0^+, y, z) - D_{1x}(0^-, y, z) = \rho_s(y, z) \forall y, z.$$

---

Lo que implica que la componente normal de  $\vec{D}$  es **continua** a menos que exista una densidad superficial de carga.

Ahora deducimos la continuidad de  $\vec{B}$ . Utilizando la ecuación (B.4) y usando el mismo desarrollo que en el caso anterior, llegamos a una expresión similar salvo por la segunda parte de la igualdad que es idénticamente nula:

$$\int_S \vec{B} d\vec{s} = 0 \Rightarrow B_{2x}(0^+, y, z) - B_{1x}(0^-, y, z) = 0$$

En conclusión la componente normal de la inducción  $B$  es **continua**. Al igual que antes si expresamos las componentes en términos de operación entre vectores tenemos:

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n} = \rho_s \quad (\text{B.7})$$

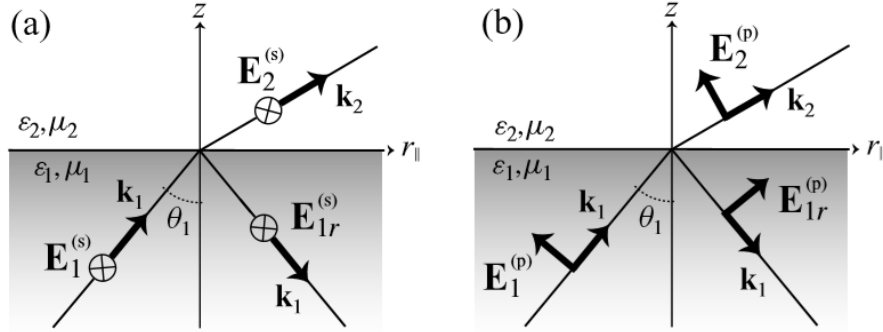
$$(\vec{B}_2 - \vec{B}_1) \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{B.8})$$

donde  $\rho_s$  es la densidad superficial de cargas libres.

Estas condiciones de contorno, en el caso de tratarse de interfaz dieléctrico-dieléctrico, proporcionan continuidad para ambos campos. Si se trata sin embargo de una interfaz dieléctrico-metal (interfaz que nos interesa a nosotros), tenemos que todas las componentes son continuas, salvo la componente ortogonal de  $\vec{D}$ , la cual presenta un salto igual a la densidad superficial de carga. Aún así, esta densidad existe en un conductor en equilibrio electrostático y en nuestro caso excitaremos con un campo oscilatorio, por lo que también para esta componente tendremos continuidad.

## B.2. FÓRMULAS DE FRESNEL

Algunos de los resultados mas interesantes que nos sirven para identificar y entender las condiciones en las que se ha generado un plasmón, se basan en los coeficientes de Fresnel, que describen el cambio que sufre la amplitud de una onda plana linealmente polarizada al interaccionar con una superficie plana que separa dos medios, teóricamente semi-infinitos. Es importante darse cuenta que cualquier onda plana linealmente polarizada se puede expresar como combinación lineal de dos ondas planas linealmente polarizadas p y s. En otras palabras, la base de trabajo para deducir las expresiones de los coeficientes de Fresnel es la base local formada por el campo eléctrico paralelo y perpendicular al plano de incidencia,  $E(\vec{r}, t) = E(\vec{r}, t)^{(p)} + E(\vec{r}, t)^{(s)}$ . Esto se puede ver esquemáticamente en la [Figura B.2](#).



**Figura B.2.** Reflexión y refracción para las componentes paralela (p) y ortogonal (s) en una interfase cualquiera. Los subíndices 1 y 2 representan incidencia y transmisión respectivamente. Así mismo, el subíndice r significa reflexión. Obtenido del libro *Principles of Nano-Optics*, Lukas Novotny & Bert Hecht [34].

Utilizando las hipótesis anteriores y aplicando las condiciones de contorno, para una onda plana  $E(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$ , podemos obtener las expresiones para los coeficientes de Fresnel.

$$E_{1r}^{(s)} = E_1^{(s)} r^s \quad (B.9) \quad r^s = \frac{\mu_2 k_{z1} - \mu_1 k_{z2}}{\mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2}} \quad (B.13)$$

$$E_2^{(s)} = E_1^{(s)} t^s \quad (B.10) \quad r^p = \frac{\epsilon_2 k_{z1} - \epsilon_1 k_{z2}}{\epsilon_2 k_{z1} + \epsilon_1 k_{z2}} \quad (B.14)$$

$$E_{1r}^{(p)} = E_1^{(p)} r^p \quad (B.11) \quad t^s = \frac{2\mu_2 k_{z1}}{\mu_2 k_{z1} + \mu_1 k_{z2}} \quad (B.15)$$

$$E_2^{(p)} = E_1^{(p)} t^p \quad (B.12) \quad t^p = \frac{2\epsilon_2 k_{z1}}{\epsilon_2 k_{z1} + \epsilon_1 k_{z2}} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \mu_2}{\epsilon_2 \mu_1}} \quad (B.16)$$

$$k_{z1} = |k_1| \cos(\theta_1) \quad (B.17)$$

$$k_{z2} = |k_2| \cos(\theta_2) \quad (B.18)$$

donde r y t son los coeficientes de Fresnel y  $k_i$  es el vector de ondas en ambos medios como muestra la [Figura B.2](#). Finalmente, si suponemos que  $\mu_1 = \mu_2 = 1$  (medio no magnético) y expresamos todo en

---

función del ángulo de incidencia, ángulo refractado y teniendo en cuenta el índice de cada medio:

$$r^s = \frac{n_1 \cos(\theta_1) - n_2 \cos(\theta_2)}{n_1 \cos(\theta_1) + n_2 \cos(\theta_2)} \quad (\text{B.19})$$

$$t^s = \frac{2n_1 \cos(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_1) + n_2 \cos(\theta_2)} \quad (\text{B.20})$$

$$r^p = \frac{n_2 \cos(\theta_1) - n_1 \cos(\theta_2)}{n_2 \cos(\theta_1) + n_1 \cos(\theta_2)} \quad (\text{B.21})$$

$$t^p = \frac{2n_1 \cos(\theta_1)}{n_1 \cos(\theta_2) + n_2 \cos(\theta_1)} \quad (\text{B.22})$$

donde los índices 1 y 2 representan el primer y segundo medio respectivamente y  $n$  el índice de refracción. A partir de los coeficientes se pueden obtener los factores de Fresnel, los cuales describen la razón de intensidades entre las ondas reflejada y transmitida, y la incidente.

$$I_{1r}^{(s)} = I_1^{(s)} R^s \quad (\text{B.23}) \quad R^s = |r^s|^2 \quad (\text{B.27})$$

$$I_2^{(s)} = I_1^{(s)} T^s \quad (\text{B.24}) \quad R^p = |r^p|^2 \quad (\text{B.28})$$

$$I_{1r}^{(p)} = I_1^{(p)} R^p \quad (\text{B.25}) \quad T^s = 1 - R^s \quad (\text{B.29})$$

$$I_2^{(p)} = I_1^{(p)} T^p \quad (\text{B.26}) \quad T^p = 1 - R^p \quad (\text{B.30})$$

Finalmente a la vista de estas expresiones, cabe preguntarse si tienen puntos singulares, de tal manera que busquemos ceros de numeradores y denominadores. Como consecuencia se obtienen las expresiones para dos ángulos singulares, el ángulo límite y el ángulo de Brewster.

$$\text{tg}(\theta_B) = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{B.31})$$

$$\text{sen}(\theta_c) = \frac{n_2}{n_1} \quad (\text{B.32})$$

## Apéndice C

# Teoría de Mie

### C.1. DESARROLLO DE LA TEORÍA

El único caso en el que es posible resolver las ecuaciones de Maxwell sin recurrir a métodos numéricos, es el de una esfera o elipsoide en general. En 1908, Gustav Mie halló esta solución en un esfuerzo por entender por qué el color de las disoluciones coloidales de partículas de oro cambiaba dependiendo del tamaño y la concentración de las mismas. Para ello, se parte de la suposición de que el campo electromagnético es armónico en el tiempo y atraviesa un medio lineal, homogéneo e isotrópico, lo que implica que los campos eléctrico y magnético cumplen:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0, \quad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (\text{C.1})$$

donde  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ . Se sabe también que la divergencia y el rotacional de los campos, con las hipótesis anteriores cumplen que:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (\text{C.2})$$

$$\nabla \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}, \quad \nabla \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} \quad (\text{C.3})$$

Para reducir el problema a la resolución de una ecuación de onda escalar, se recurre al uso de campos vectoriales auxiliares, que se definen como:

$$\vec{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi) \quad (\text{C.4})$$

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \quad (\text{C.5})$$

donde  $\vec{c}$  es un vector constante arbitrario y  $\psi$  es una función escalar auxiliar. Estos campos auxiliares cumplen exactamente las mismas propiedades que los campos magnético y eléctrico: su divergencia es cero y el rotacional de uno es proporcional al otro.

---


$$\nabla \cdot \vec{M} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{N} = 0 \quad (\text{C.6})$$

$$\nabla \times \vec{N} = k\vec{M}, \quad \nabla \times \vec{M} = k\vec{N} \quad (\text{C.7})$$

Además, haciendo uso de las identidades vectoriales en las que interviene la divergencia y el rotacional vistos en el apéndice A:

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \nabla \times \left[ \vec{c} \left( \nabla^2 \psi + k^2 \psi \right) \right], \quad \nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = 0 \quad (\text{C.8})$$

Por lo tanto, para que estos campos auxiliares cumplan una ecuación de onda análoga a la de los campos eléctrico y magnético, debe ocurrir que:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (\text{C.9})$$

Es decir, la función escalar auxiliar debe cumplir también la misma ecuación de onda que el campo electromagnético, sin embargo, el problema es más sencillo, ya que, la función incógnita es escalar y no vectorial. A la función escalar se le denomina **función generadora** y al vector  $\vec{c}$ , **vector guía**. La forma de escoger la función generadora viene impuesta por la geometría del problema, que se traduce en las condiciones de contorno que se aplican en la ecuación (C.9). En nuestro caso, estamos interesados en conocer el scattering por una nano partícula esférica, por lo que la función generadora será solución de la ecuación (C.9) en coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (\text{C.10})$$

Procediendo mediante separación de variables, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (\text{C.11})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (\text{C.12})$$

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ k^2 r^2 - n(n+1) \right] R = 0 \quad (\text{C.13})$$

Las soluciones para estas tres ecuaciones diferenciales independientes se conocen. En el caso de la ecuación (C.11), son las funciones armónicas, para la ecuación (C.12) son los polinomios de Legendre y en el caso de la ecuación (C.13), las funciones de Bessel.



A partir de ellas, se obtiene la solución para la función generadora y, volviendo hacia atrás, también la forma de los campos auxiliares  $\vec{M}$  y  $\vec{N}$ . A partir de estos campos y relacionándolos con el campo electromagnético se obtienen las funciones de dispersión, que permiten conocer la sección eficaz de scattering. Para ver el desarrollo completo del proceso, se debe consultar [9].

$$A(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n \cos(\theta) + b_n \tau_n \cos(\theta)\} \quad (\text{C.14})$$

$$B(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n \cos(\theta) + a_n \tau_n \cos(\theta)\} \quad (\text{C.15})$$

$\pi_n$  y  $\tau_n$  son las funciones angulares de Mie que describen la dependencia angular de la luz radiada en función de los polinomios de Legendre.

$$\pi_n \cos(\theta) = \frac{1}{\sin(\theta)} P_n^1 \cos(\theta) \quad (\text{C.16})$$

$$\tau_n \cos(\theta) = \frac{d}{d\theta} P_n^1 \cos(\theta) \quad (\text{C.17})$$

De manera que la sección eficaz de scattering se expresa como:

$$\sigma(\theta, \phi) = A(\theta) \sin(\phi) \hat{e}_\phi + B(\theta) \cos(\phi) \hat{e}_\theta \quad (\text{C.18})$$

donde  $\hat{e}_\phi$  y  $\hat{e}_\theta$  son los vectores unitarios de la base usual en coordenadas esféricas. Así mismo, la expresión de las coordenadas paralela y perpendicular del campo dispersado en función del campo incidente es:

$$\begin{bmatrix} E_{\parallel sca} \\ E_{\perp sca} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B(\theta) & 0 \\ 0 & A(\theta) \end{bmatrix} \cdot \frac{e^{-ikr+ikz}}{ikr} \cdot \begin{bmatrix} E_{\parallel 0} \\ E_{\perp 0} \end{bmatrix} \quad (\text{C.19})$$

donde el subíndice  $\theta$  significa incidente y  $sca$  dispersado. Además  $k$  es el vector de ondas de la radiación incidente. Como consecuencia, la intensidad del haz dispersado se puede poner en función de la intensidad del haz incidente, mediante la siguiente expresión:

$$I_{sca} = I_0 |\sigma(\theta, \phi)|^2 \frac{1}{k^2 r^2} \quad (\text{C.20})$$

donde  $r$  es la componente radial del vector de posición. Por otro lado, las funciones de dispersión, se expresan en términos de los coeficientes de Mie  $a_n$  y  $b_n$ :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - \zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (\text{C.21})$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - m\zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (\text{C.22})$$

---

donde  $m = \frac{n_p}{n_m}$  es el índice de refracción relativo y  $x = \frac{2\pi a_p}{\lambda_m}$  es el tamaño reducido de la nano partícula, con  $a_p$  el radio de la partícula y  $\lambda_m$  la longitud de onda incidente en el medio dieléctrico.  $\psi_n$  y  $\zeta_n$  son los polinomios de Riccati de primera y tercera especie. La importancia de los coeficientes de Mie radica en que nos permiten entender dos parámetros que son fundamentales a la hora de analizar el scattering producido por una nano partícula, las secciones eficaces de scattering y absorción,  $\sigma_{sca}$  y  $\sigma_{abs}$  respectivamente.

$$\sigma_{sca} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (C.23)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)[\Re(a_n + b_n) - (|a_n|^2 + |b_n|^2)] \quad (C.24)$$

Las eficiencias de scattering y absorción,  $Q_{sca}$  y  $Q_{abs}$ , se expresan en términos de las secciones eficaces como:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{\pi a_p^2} \quad (C.25)$$

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi a_p^2} \quad (C.26)$$

donde  $a_p$  es el radio de la nano partícula. Además, finalmente en función de la sección eficaz de scattering y las funciones de scattering, se puede obtener la función de fase que hace referencia a como se distribuye la intensidad angularmente en el espacio. Su expresión es la siguiente:

$$p(\theta) = \frac{\lambda_m}{2\pi\sigma_{sca}}(|A(\theta)|^2 + |B(\theta)|^2) \quad (C.27)$$

## C.2. APLICACIÓN: SPR

En la sección anterior hemos visto, a grandes rasgos, el proceso a seguir para obtener las expresiones para las eficiencias de scattering y absorción, según la teoría de Mie. Sin embargo, no hemos conectado esta teoría con la generación de plasmones superficiales localizados en una nano partícula metálica cuando la luz incide adecuadamente sobre ella. Para entender esta conexión, partimos de las ecuaciones (D.36) y (D.37), que describen el campo eléctrico producido por una nano partícula en presencia de un campo eléctrico.

$$\begin{aligned}\vec{E}_1 &= E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) \\ \vec{E}_2 &= E_0 (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) + \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta)\end{aligned}$$

y consideramos que la expresión se corresponde con la del desarrollo multipolar hasta el orden dipolar, tenemos:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_2 a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \vec{E}_0 \quad (\text{C.28})$$

donde  $\epsilon_1$  es la constante dieléctrica de la nano partícula,  $\epsilon_2$  la del medio en el que está inmersa y  $a$  su radio.  $r$  es la distancia al centro de la nano partícula y  $E_0$  es el campo incidente en el marco de la aproximación cuasi-estática. Por lo tanto, el campo en el exterior de la nano partícula se puede ver como la suma del campo incidente más un término que da cuenta de la influencia de un dipolo ideal inducido en el centro de la nano partícula. Entonces, a partir del momento dipolar, se puede extraer información sobre cómo y con qué magnitud se polariza la nano partícula. Esta información se extrae de la polarizabilidad. Si observamos el momento dipolar en el caso de un dipolo ideal y lo comparamos con la ecuación (C.28):

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (\text{C.29})$$

A la vista de la ecuación (C.29), se puede observar que existe un punto crítico cuando el denominador alcanza su mínimo valor, lo cual se traduce en un aumento de la polarizabilidad y en consecuencia en un realzamiento del campo eléctrico por parte de la nano partícula. Este punto crítico se alcanza cuando:

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_2 \quad (\text{C.30})$$

Esta condición, conocida como *condición de Fröhlich*, establece las condiciones bajo las que se produce un plasmón superficial localizado ideal. Por último, se obtienen las expresiones para las secciones eficaces de scattering y absorción, las cuales presentan el mismo punto crítico que la polarizabilidad.

$$\sigma_{sca} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (\text{C.31})$$

---


$$\sigma_{abs} = kIm[\alpha] = 4\pi ka^3 Im \left[ \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right] \quad (C.32)$$

Al igual que en el caso anterior, estas expresiones se obtienen para el caso de una partícula pequeña en comparación con la longitud de onda que se modeliza como un dipolo ideal localizado en su centro. Sin embargo, de forma estricta, es necesario recurrir a los coeficientes de Mie, para alcanzar un conocimiento más profundo de los fenómenos de scattering y absorción. Por eso, nos centramos en las expresiones dadas por las ecuaciones (C.23) y (C.24) y en los coeficientes de Mie  $a_n$  y  $b_n$ , que calculamos hasta  $O(x^6)$ . Se muestran sólo los coeficientes de Mie,  $a_1$  y  $b_1$ , que se corresponden con los términos dipolar eléctrico y magnético respectivamente y  $a_2$  y  $b_2$ , que se corresponden con los términos cuadrupolares.

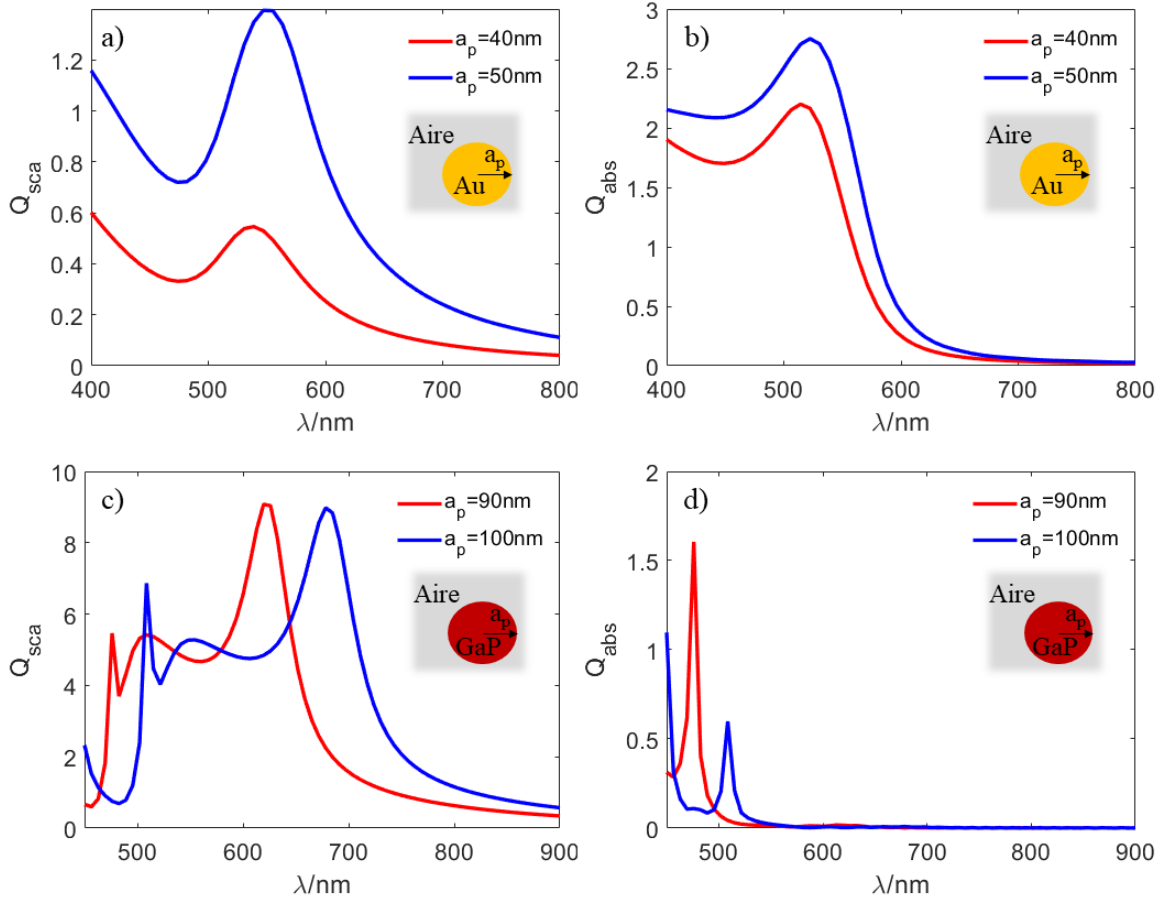
$$a_1 = -\frac{ix^3}{3} \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} - \frac{ix^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left( \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 + O(x^7) \quad (C.33)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2 - 1) + O(x^7) \quad (C.34)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \frac{m^2 - 1}{2m^2 + 3} + O(x^7) \quad (C.35)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (C.36)$$

donde  $m$  es el índice de refracción relativo y  $x = \frac{2\pi a}{\lambda_m}$ , con  $\lambda_m$  la longitud de onda en el medio dieléctrico y  $a$  el radio de la nano partícula. Lo más destacable en estos coeficientes, es su dependencia con  $x$ , es decir, si introducimos la hipótesis de la aproximación cuasi-estática ( $\lambda \gg a$ ), vemos que  $x \ll 1$ , por lo que los términos cuyo orden está por encima del dipolar son despreciables, convirtiéndose  $a_1$  en el término dominante, lo que justifica la aproximación tomada anteriormente. Además, los coeficientes permiten explicar los picos presentes en las eficiencias de scattering y absorción de una nano partícula tanto metálica como dieléctrica, como se muestra en la [Figura C.1](#).



**Figura C.1.** Eficiencias de scattering y absorción para el caso de partículas esféricas de Au y de GaP. a) Eficiencia de scattering para el caso de una nano partícula de oro de radios  $a_p = 40, 50nm$ . b) Eficiencia de absorción para el caso de una nano partícula de oro de radios  $a_p = 40, 50nm$ . c) Eficiencia de scattering para el caso de una nano partícula de GaP de radios  $a_p = 90, 100nm$ . d) Eficiencia de absorción para el caso de una nano partícula de GaP de radios  $a_p = 90, 100nm$ .

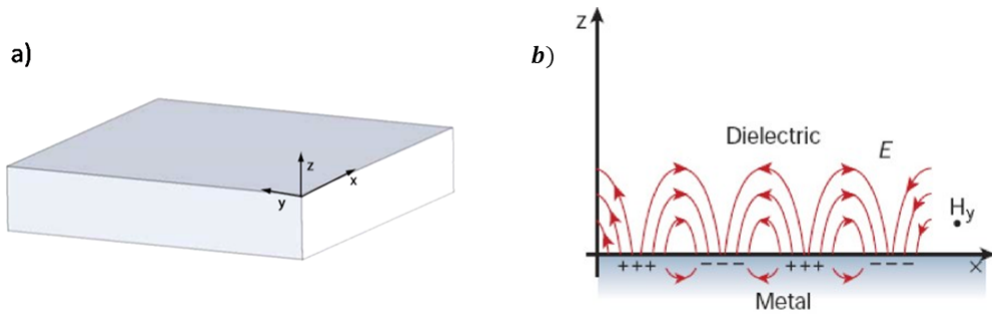
En el caso de la partícula de oro, aparece un único pico asociado al término dipolar eléctrico, tanto en scattering como absorción. En las condiciones en las que aparece ese pico, la partícula se encuentra en resonancia plasmónica. Por otro lado, en el caso de la partícula dieléctrica, aparecen varios picos, asociados de derecha a izquierda con los términos dipolar magnético, dipolar eléctrico y cuadrupolar magnético.

## Apéndice D

# Deducción de la forma funcional del campo: SPP y SPR.

### D.1. DESCRIPCIÓN DEL CAMPO ELECTROMAGNÉTICO DE UN SPP

Para la descripción de los plasmones superficiales, vamos a basarnos en las ecuaciones de Maxwell junto con las condiciones que definen este tipo de onda. El problema que estamos considerando es el que se muestra en la [Figura D.1](#).



**Figura D.1.** a) Esquema del supuesto con la referencia. b) Sección transversal paralela al plano  $y = 0$ . El medio 1 es un metal y el 2 un dieléctrico. Se muestra también un plasmón propagante esquematizado. Obtenido del libro *Plasmonics: fundamentals and applications*, Stefan A. Maier [33].

El sistema considerado consta de dos medios **semi infinitos** (dieléctrico-metal) separados por una superficie **plana** a través de la cual se propaga el plasmón. Para simplificar el desarrollo, vamos a considerar una sección plana, paralela al plano  $y = 0$  de tal manera que el plasmón se propague a lo largo del eje  $x$ . Partimos de las ecuaciones de Maxwell, que en ausencia de corrientes ni cargas externas, tienen la forma siguiente:

---


$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{D.1})$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \frac{\partial \vec{D}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (\text{D.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{D.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{D.4})$$

Teniendo en cuenta que la derivada temporal conmuta con el rotacional y combinando las leyes de Faraday y de Ampère-Maxwell, tenemos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (\text{D.5})$$

Ahora utilizando la identidad vectorial  $\nabla \times \nabla \times \vec{F} = \nabla(\nabla \cdot \vec{F}) - \nabla^2 \vec{F}$ :

$$\nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (\text{D.6})$$

Por otro lado, usando la regla de Leibniz para la divergencia:  $\nabla(\epsilon \vec{E}) = \nabla(\epsilon) \vec{E} + \epsilon \nabla(\vec{E})$ , nos queda:

$$\nabla\left(-\frac{1}{\epsilon} \vec{E} \nabla \epsilon\right) - \nabla^2 \vec{E} = -\mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (\text{D.7})$$

Imponiendo la condición de que fijado  $\lambda$ ,  $\epsilon(\lambda)$  es constante en cada material (estamos suponiendo medios homogéneo):

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\epsilon_r}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{D.8})$$

Finalmente, para el caso de un campo con dependencia armónica en el tiempo ( $E(\vec{r}, t) = E(\vec{r})e^{-i\omega t}$ ), nos queda:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) + k_0^2 \epsilon_r \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{D.9})$$

Ahora tomamos el campo definido en dos dimensiones y desplazándose sobre el eje  $x$ ,  $E(x, y, z) = E(z)e^{i\beta x}$ , obteniendo la ecuación de ondas siguiente:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon_r - \beta^2) E(z) = 0 \quad (\text{D.10})$$

donde  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  y  $\beta$  es la constante de propagación. Para el caso del campo magnético, el desarrollo es el mismo, sólo que eliminando el campo eléctrico en las ecuaciones de Maxwell por lo que la ecuación tiene una apariencia similar.

Una vez que hemos obtenido la ecuación de ondas, vamos a establecer el sistema de ecuaciones que relaciona el campo magnético con el eléctrico. Para ello usamos otra vez, las leyes de Faraday y de Ampère-Maxwell, suponiendo los campos armónicos en el tiempo. Expresando, además el rotacional en función de las derivadas parciales y teniendo en cuenta las relaciones de constitución para medios no magnéticos:

$$\left( \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x}, \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} \right) = i\omega\mu_0 (H_x, H_y, H_z) \quad (\text{D.11})$$

$$\left( \frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z}, \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x}, \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) = -i\omega\epsilon_0\epsilon (E_x, E_y, E_z) \quad (\text{D.12})$$

Considerando ahora una onda propagante en  $x$  ( $\frac{\partial}{\partial x} \rightarrow i\beta$ ) y homogénea en  $y$  ( $\frac{\partial}{\partial y} \rightarrow 0$ ), las ecuaciones anteriores quedan:

$$\left( -\frac{\partial E_y}{\partial z}, \frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta E_z, i\beta E_y \right) = i\omega\mu_0 (H_x, H_y, H_z) \quad (\text{D.13})$$

$$\left( \frac{\partial H_y}{\partial z}, i\beta H_z - \frac{\partial H_x}{\partial z}, -i\beta H_y \right) = -i\omega\epsilon_0\epsilon (E_x, E_y, E_z) \quad (\text{D.14})$$

Como podemos ver, este sistema tiene dos subsistemas independientes que determinan dos tipos de soluciones, la trasversal magnética (p-polarizada) y la trasversal eléctrica (s-polarizada), estos dos subsistemas son:

$$(E_x, E_y, E_z) = \left( -i\frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z}, 0, -\frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon} H_y \right) \quad (\text{D.15})$$

$$(H_x, H_y, H_z) = \left( i\frac{1}{\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z}, 0, \frac{\beta}{\omega\mu_0} E_y \right) \quad (\text{D.16})$$

En ambos casos, los campos  $H_y$  y  $E_y$ , están determinados por la ecuación (D.10). Resolviendo ambos sistemas, tenemos dos bloques de soluciones:

1. Solución de onda transversal magnética:

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{D.17})$$

$$E_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{D.18})$$

$$H_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{D.19})$$



para  $z < 0$ .

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{D.20})$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega\epsilon_0\epsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{D.21})$$

$$H_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{D.22})$$

para  $z > 0$ . Donde los subindices representan el medio 1 y 2 respectivamente. El resto de variables están definidas anteriormente.

2. Solución de onda transversal eléctrica:

$$H_x(z) = -iA_2 \frac{1}{\omega\mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{D.23})$$

$$H_z(z) = A_2 \frac{\beta}{\omega\mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{D.24})$$

$$E_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (\text{D.25})$$

para  $z < 0$ .

$$H_x(z) = A_1 \frac{1}{\omega\mu_0} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{D.26})$$

$$H_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega\mu_0} e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{D.27})$$

$$E_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} \quad (\text{D.28})$$

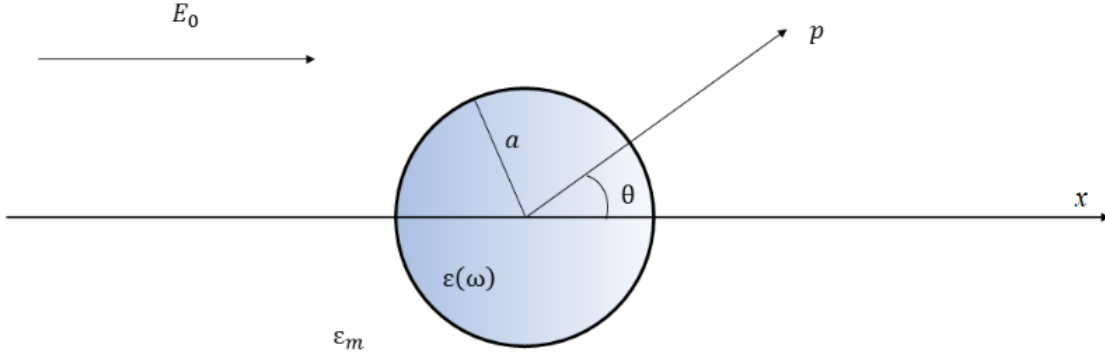
para  $z > 0$ . Donde los subindices representan el medio 1 y 2 respectivamente. Si ahora exigimos que las soluciones sean continuas en la interfaz, tenemos que para el modo excitado con una onda TE:

$$A_1(k_1 + k_2) = 0 \quad (\text{D.29})$$

Sin embargo, para que se garantice el confinamiento del campo en la interfaz, debe ocurrir que  $\text{Re}(k_1) > 0$  y  $\text{Re}(k_2) > 0$ , por lo que se deduce de (D.29), que  $A_1 = A_2 = 0$ . Por tanto, no existen modos de superficie para una polarización TE, lo que implica que **todos los plasmones son ondas TM**.

## D.2. DESCRIPCIÓN DEL CAMPO ELÉCTRICO DE UN SPR

Para la deducción de la forma funcional del campo inducido por la interacción entre una nano partícula y radiación óptica, vamos a partir del supuesto de que la nano partícula es mucho mas pequeña que la longitud de onda de la onda incidente. Esto nos permite adscribirnos al marco de la aproximación cuasi-estática, según la cual, el campo que ve la nanopartícula es aproximadamente constante debido a su tamaño relativo, o lo que es lo mismo, toda la partícula, al mismo tiempo, ve el mismo campo y, en consecuencia, todo su volumen se ve afectado a la vez por dicho campo. Por tanto, nuestro sistema es una nanopartícula de radio  $a$ , que cumple que  $a \ll \lambda$ , por lo que  $\vec{E}(\omega, t) \approx E_0 \vec{x}$ .



**Figura D.2.** Esquema del sistema considerado.  $E_0$  es el campo incidente,  $a$  el radio de la partícula,  $p$  el momento dipolar inducido,  $x$  la dirección de incidencia,  $\epsilon_m$  la permitividad del entorno dieléctrico,  $\theta$  el ángulo de inclinación del momento dipolar con respecto a la incidencia y  $\epsilon(\omega)$  la permitividad de la nanopartícula. Obtenido del libro *Plasmonics: fundamentals and applications*, Stefan A. Maier [33].

En las condiciones de la [Figura D.2](#), la ecuación de Helmholtz se reduce a la ecuación de Laplace, en coordenadas esféricas.

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \left[ \sin \theta \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \Phi(r, \theta, \varphi) = 0 \quad (\text{D.30})$$

Para resolver el problema, desarrollamos la solución en términos de los armónicos esféricos, cuyos coeficientes se obtienen de las condiciones de contorno específicas.

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} b_{l,m} \cdot \phi_{l,m}(r, \theta, \varphi) \quad (\text{D.31})$$

donde  $b_{l,m}$  son los coeficientes y  $\phi_{l,m}(r, \theta, \varphi)$ , los armónicos esféricos. De las condiciones de contorno para el campo y el vector desplazamiento en la superficie de la esfera, tenemos:

$$\left[ \frac{\partial \Phi_1}{\partial \theta} \right]_{r=a} = \left[ \frac{\partial \Phi_2}{\partial \theta} \right]_{r=a} \quad (\text{D.32})$$

---


$$\varepsilon(\omega) \left[ \frac{\partial \Phi_1}{\partial r} \right]_{r=a} = \varepsilon_m \left[ \frac{\partial \Phi_2}{\partial r} \right]_{r=a} \quad (\text{D.33})$$

donde  $\Phi_1$  es el potencial dentro de la esfera y  $\Phi_2 = \Phi_{sca} + \Phi_0$  el potencial fuera con las contribuciones del potencial incidente y de scattering. En lo que sigue renombraremos  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1$  y  $\epsilon_m = \epsilon_2$ . De la evaluación de estas condiciones de contorno, se tiene que:

$$\Phi_1 = -E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} r \cos \theta \quad (\text{D.34})$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (\text{D.35})$$

Finalmente, teniendo en cuenta que  $\vec{E} = -\nabla \Phi$ :

$$\vec{E}_1 = E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (\text{D.36})$$

$$\vec{E}_2 = E_0 (\cos \theta \vec{n}_r - \sin \theta \vec{n}_\theta) + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{a^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{n}_r + \sin \theta \vec{n}_\theta) \quad (\text{D.37})$$